n° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de docteur de spécialité en

CHIMIE MINERALE

par

Christian CODDET

Contribution à l'étude de l'oxydation des alliages titane-aluminium – cas de l'alliage T A6 V4

soutenue le 16 novembre 1973 devant la commission d'examen

MM. J. BESSON — Président

L. BONNETAIN
G. BERANGER — Examinateurs
P. SARRAZIN

n° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de docteur de spécialité en

CHIMIE MINERALE

par

Christian CODDET

Contribution à l'étude de l'oxydation des alliages titane-aluminium – cas de l'alliage T A6 V4

soutenue le 16 novembre 1973 devant la commission d'examen

MM. J. BESSON — Président

L. BONNETAIN
G. BERANGER — Examinateurs
P. SARRAZIN

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel Cau

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphilligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALISSOT François	Mathématiques pures
MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Sémiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
M.	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

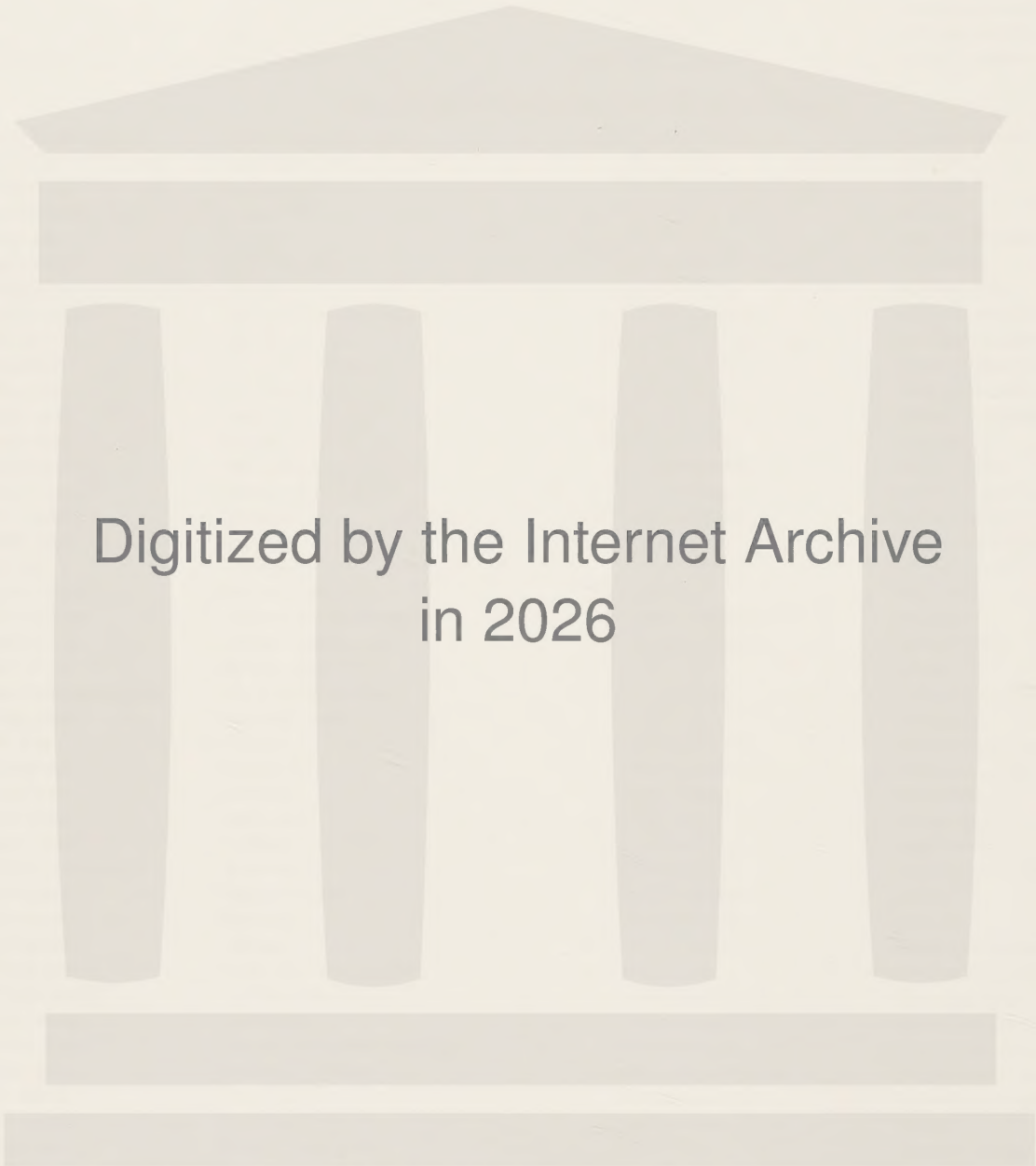
Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKI Elie	Physique
	BENSAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (ElE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biolohie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	Joly Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
MM.	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534927_0052

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Adsorption et de Réactions de Gaz sur Solides de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie : Institut Polytechnique de Grenoble.

Je remercie Monsieur P. SARRAZIN, Maître-Assitant à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble qui m'a proposé le sujet de cette thèse et m'a fait bénéficier tout au long de sa rédaction de ses connaissances en Cinétique Hétérogène et de son goût pour une écriture claire et précise des idées et des faits.

Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble et Monsieur G. BERANGER, Maître de Conférences à l'Université de Technologie de Compiègne ont bien voulu participer au Jury. Je les prie d'accepter mes sincères remerciements.

Que Monsieur le Professeur J. BESSON trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce Jury.

Mes remerciements vont également à Mesdames LAURENT, SIBUET et VALIGNAT ainsi qu'à Messieurs BERNARD, BORDON CAILLET, DRIOLE, ESPAGNAC, GUEORGUIEV, ODDOS, PANINE et PASSIER pour tout le concours qu'ils ont apporté à l'éxécution de ce travail.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - GENERALITES ET RAPPELS SUR L'OXYDATION DES ALLIAGES 3

I - DOMAINE OU L'ON FORME EXCLUSIVEMENT BO 6

I.1. L'ELEMENT B EST L'ELEMENT DE BASE

I.1.1. L'élément A diffuse dans l'alliage

I.1.2. L'élément A ne diffuse pas dans l'alliage 7

I.2. L'ELEMENT B EST L'ELEMENT D'ADDITION 8

I.2.1. L'oxygène n'est pas soluble dans la phase métallique

I.2.2. L'oxygène est soluble dans la phase métallique 9

I.2.2.1. Loi de croissance de la zone d'oxydation interne 11

I.2.2.2. Transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe 13

II - DOMAINE OU L'ON FORME SIMULTANEMENT AO ET BO

II.1. LES DEUX OXYDES AO ET BO SONT INSOLUBLES 14

II.2. LES DEUX OXYDES FORMENT UN COMPOSE 16

II.2.1. Les deux oxydes AO et BO constituent une solution solide (AB)O 17

II.2.2. AO et BO forment un réseau correspondant à un oxyde double 18

III - DOMAINE OU L'ON FORME EXCLUSIVEMENT AO 19

CHAPITRE II - DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE TA6V4 21

I - LES ALLIAGES A FAIBLE TENEUR EN ALUMINIUM ET VANADIUM

II - DONNEES THERMODYNAMIQUES DE L'OXYDATION 28

III - ETUDE CINETIQUE DES CONDITIONS DE L'OXYDATION 32

III.1. TRANSPORTS DE MATIERE DANS LA PHASE METALLIQUE

III.1.1. Diffusion de l'oxygène

III.1.2. Diffusion de l'aluminium 34

III.1.3. Diffusion du vanadium

III.2. TRANSPORTS DE MATIERE DANS LES PHASES OXYDEES 35

III.2.1. Dioxyde de titane

III.2.2. Dioxyde de titane contenant de l'aluminium 36

III.2.3. L'alumine 38

CHAPITRE III - MATIERES PREMIERES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 40

I - MATIERES PREMIERES

I.1. L'OXYGENE

I.2. LES ECHANTILLONS METALLIQUES

II - ETUDE EXPERIMENTALE DES REACTIONS D'OXYDATION 42

II.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.2. CONDUITE DES ESSAIS 43

III - METHODES D'EXAMEN DES PRODUITS FORMES 48

III.1. MICROGRAPHIES

III.2. EXAMEN AUX RAYONS X DES PRODUITS FORMES

III.3. ANALYSES AU MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE

CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX 50

I - OXYDATION DE L'ALLIAGE TA6V4 51

I.1. ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION

I.2. ETUDE DES PRODUITS FORMES 58

I.2.1. Examen et mesure des surfaces

I.2.2. Examen aux rayons X 59

I.2.3. Analyse chimique

I.2.4. Examen micrographique de coupes transversales 61

I.2.5. Examen à la microsonde de CASTAING

I.3. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DES COUCHES D'OXYDES EN FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES. 67

I.3.1. Influence de la forme de l'échantillon

I.3.2. Influence de la température 69

I.3.3. Influence du degré d'avancement 76

II - ETUDE SOMMAIRE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDTION 81

II.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET RESULTATS OBTENUS EN CE QUI CONCERNE L'OXYDATION DU TITANE PUR

II.2. OXYDATION DE L'ALLIAGE Ti-V4,45 83

II.3. OXYDATION DE L'ALLIAGE Ti-A13,65 89

CHAPITRE V - DISCUSSION ET ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS 94

I - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

II - MECANISME PROPOSE 100

II.1. PROCESSUS ELEMENTAIRES DE L'ELABORATION D'UNE COUCHE ELEMENTAIRE

II.2. PROCESSUS LIMITANT LA REACTION D'OXYDATION

II.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MORPHOLOGIE DE LA COUCHE 105

II.4. CONCLUSION

CONCLUSION 107

BIBLIOGRAPHIE 109

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS SUR L'OXYDATION DES ALLIAGES

Les mécanismes d'oxydation des alliages sont beaucoup plus complexes que ceux des métaux purs (1 à 5). En effet, dans le cas des métaux purs, et bien que cette hypothèse ait été récemment infirmée (6-7) on considère en général que seuls jouent un rôle les processus diffusionnels dans la couche formée par oxydation. Il n'en est pas de même dans le cas des alliages.

En effet, les alliages contenant au moins deux constituants, il est nécessaire de tenir compte des processus diffusionnels dans la phase métallique. De plus, étant donné la possibilité de formation de plusieurs oxydes, de nouveaux facteurs viennent compliquer les mécanismes mis en jeu. En particulier :

- La composition centésimale de l'alliage
- Les différences d'affinité pour l'oxygène des constituants
- Les valeurs relatives des différents coefficients de diffusion (dans les oxydes et dans l'alliage)
- La solubilité mutuelle des oxydes
- La solubilité de l'oxygène dans la phase métallique

Par conséquent, à l'heure actuelle, le comportement des alliages en atmosphère oxydante ne peut être prévu que pour des systèmes simples. Nous allons donc examiner quelques systèmes typiques.

D'une façon générale, nous envisagerons un alliage binaire AB, A et B formant une solution solide et B *étant supposé être l'élément le moins noble*.

Dans des conditions expérimentales données (température et pression de l'atmosphère oxydante), on peut, en première approximation distinguer trois domaines suivant des concentrations décroissantes en élément B.

1°) Un domaine où l'on formera exclusivement l'oxyde BO
2°) Un domaine où l'on formera simultanément AO et BO
3°) Un domaine où l'on formera exclusivement l'oxyde AO.

Dans le cas particulier d'une solution solide AB où AO et BO ne réagissent pas pour donner un oxyde double, et en considérant que les couches d'oxydes formées sont compactes, WAGNER (8) a déterminé les conditions *nécessaires* (mais non suffisantes) d'une oxydation exclusive de l'élément B.

A partir de considérations purement cinétiques WAGNER a montré que la concentration minimum nécessaire à la formation exclusive de l'oxyde BO doit être supérieure à la valeur

$$N_B = \frac{V}{Z_B M_O} \left[\frac{\pi K_p}{D} \right]^{\frac{1}{2}}$$

avec - V volume molaire de l'alliage
- Z_B valence de B
- M_O masse atomique de l'oxygène
- D coefficient de diffusion de B dans l'alliage
- K_p constante parabolique relative à la formation de BO.

Dans certains cas (9) les résultats prévus par cette formule ont été vérifiés, mais dans d'autres cas (10-11-12) on note une très nette différence entre les résultats pratiques et les prévisions théoriques.

Compte tenu de l'existence des trois domaines définis précèdemment nous allons examiner les différents types de morphologie des couches d'oxydes.

I - DOMAINE OU L'ON FORME EXCLUSIVEMENT L'OXYDE BO

I.1. L'ELEMENT B EST L'ELEMENT DE BASE

I.1.1. L'élément A diffuse dans l'alliage

Dans ce cas on observe une couche d'oxyde BO au dessus d'une zone de l'alliage enrichie en A. A mesure que l'oxydation progresse, le métal A est repoussé vers le coeur de l'alliage (fig. I.1.) - (8) - (13).

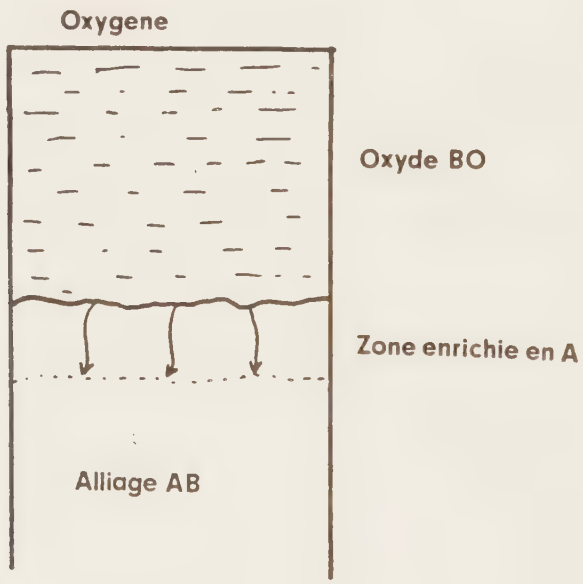


Figure I.1. L'ELEMENT B EST L'ELEMENT DE BASE - L'ELEMENT A NON OXYDE DIFFUSE DANS L'ALLIAGE

I.1.2. L'élément A ne diffuse pas dans l'alliage

Dans ce cas, le métal A non oxydé est dispersé dans l'oxyde BO (fig. I.2.)

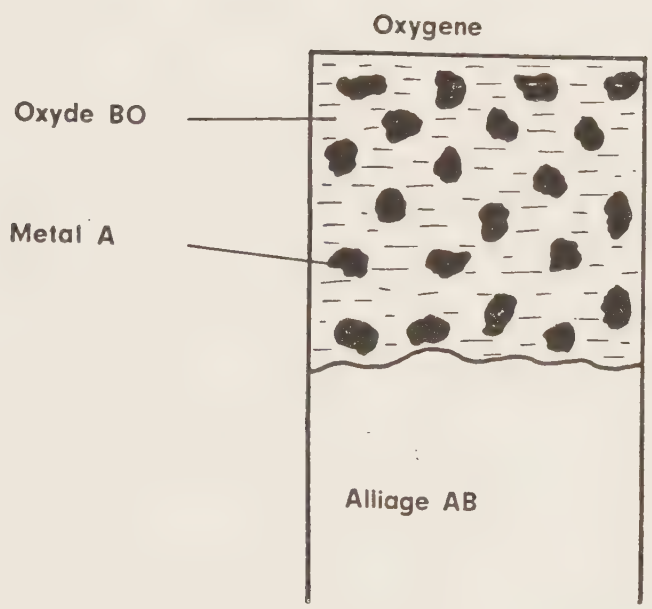


Figure I.2. L'ELEMENT B EST L'ELEMENT DE BASE
L'ELEMENT A NON OXYDE NE DIFFUSE PAS DANS L'ALLIAGE

I.2. L'ELEMENT B EST L'ELEMENT D'ADDITION

I.2.1. L'oxygène n'est pas soluble dans la phase métallique

L'élément B diffuse alors vers la surface et vient s'oxyder en donnant un film continu au dessus d'une zone de l'alliage appauvrie en B (fig. I.3.)

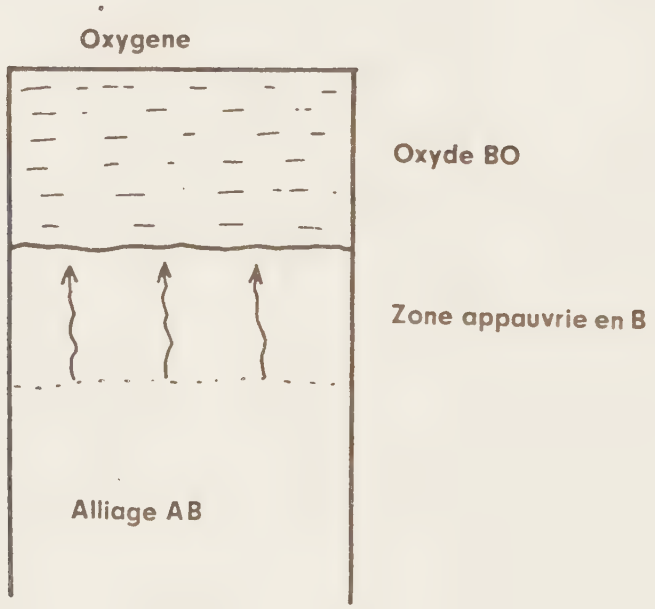


Figure I.3. - L'ELEMENT B EST L'ELEMENT D'ADDITION. L'OXYGENE NE DIFFUSE PAS DANS L'ALLIAGE (A NON OXYDABLE)

I.2.2. *L'oxygène est soluble dans la phase métallique*

Il y a alors possibilité de formation d'une zone d'oxydation interne caractérisée par l'apparition de particules d'oxydes BO dans la phase métallique au voisinage de la surface de l'alliage (14) (fig. I.4.)

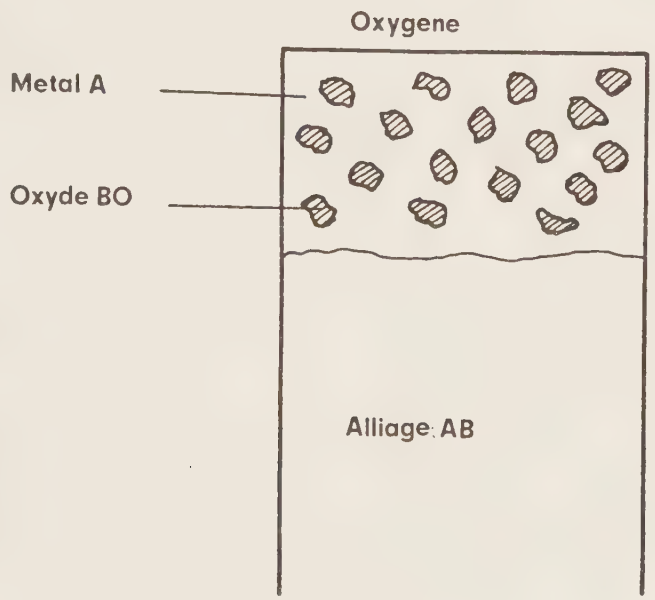


Figure I.4. L'ELEMENT B EST L'ELEMENT D'ADDITION. L'OXYGENE DIFFUSE DANS L'ALLIAGE (A NON OXYDABLE)

La formation de cette zone d'oxydation interne implique :

1°) que la vitesse de diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de l'alliage soit supérieure à la vitesse de diffusion de l'élément B vers l'extérieur.

2°) que l'affinité pour l'oxygène de l'élément B soit beaucoup plus élevée que celle de l'élément de base.

C'est le cas en particulier des alliages dont le métal de base est un élément noble (15) (16).

Notons que la présence d'une zone d'oxydation interne n'exclut pas la possibilité de formation d'une couche d'oxyde externe (fig. I.5.)

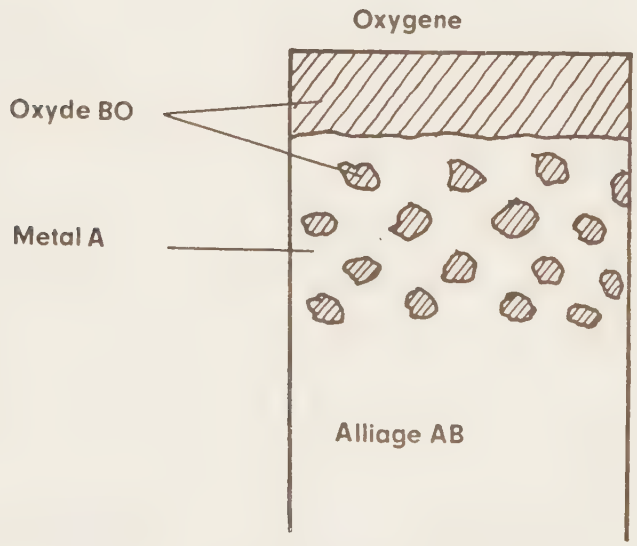


Figure I.5. FORMATION D'UNE ZONE D'OXYDATION INTERNE AU DESSOUS D'UNE COUCHE D'OXYDE EXTERNE

De nombreuses tentatives de détermination de la loi de croissance de l'épaisseur de la zone d'oxydation interne ainsi que de description quantitative de la transition de l'oxydation interne à l'oxydation "externe" ont été effectuées.

I.2.2.1. *Loi de croissance de la zone d'oxydation interne*

En accord avec RAPP (17), nous allons considérer deux cas principaux selon que la croissance de la zone d'oxydation interne s'effectue en présence ou en l'absence d'une couche externe.

a) Oxydation interne en l'absence d'une couche externe

Plusieurs auteurs ont proposé des expressions décrivant la cinétique de formation d'une zone d'oxydation interne (18 à 21).

Selon WAGNER (18) si la cinétique est contrôlée par des processus diffusionnels, la profondeur ξ de la zone d'oxydation interne est une fonction parabolique du temps :

$$\xi = 2\ \gamma\ (D_O\ t)^{\frac{1}{2}}$$

avec D_O coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal de base et γ paramètre sans dimensions calculé à partir des conditions aux limites.

Dans le cas particulier où l'avancement du front réactionnel est déterminé essentiellement par la diffusion de l'oxygène dans l'alliage, le paramètre γ prend la valeur simple

$$\gamma = \left[\frac{N_O^{(s)}}{2\ \nu\ N_B^{(o)}} \right]$$

avec $N_O^{(s)}$ fraction molaire d'oxygène dans le métal de base à l'interface interne, $N_O^{(o)}$ fraction molaire de B à l'intérieur de l'alliage et ν rapport du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes de B dans l'oxyde BO.

Dans le cas plus général où la diffusion de l'élément B aussi bien que la diffusion de l'oxygène sont à considérer, le paramètre γ s'exprimera de façon simplifiée par

$$\gamma = \frac{(\pi)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{D_O}{D_B}\right]^{\frac{1}{2}} N_O^{(s)}}{2 \nu N_B^{(o)}}$$

avec D_B coefficient de diffusion de l'élément B dans l'alliage.

b) Oxydation interne en présence d'une couche externe

Deux cas sont à considérer selon que la couche externe est compacte ou poreuse.

Dans le cas d'une couche externe compacte croissant suivant une loi parabolique des expressions mathématiques de la loi de croissance de la zone d'oxydation interne ont été proposées par RHINES et Col. (22) ainsi que MAAK (11). Ces expressions ont été vérifiées avec une bonne précision par plusieurs auteurs dans le cas d'alliages à base de cuivre.

Dans le cas d'une couche externe poreuse croissant suivant un régime linéaire, une analyse des conditions cinétiques a été présentée par RAPP et Col. (23-24).

I.2.2.2. *Transition de l'oxydation interne à l'oxydation "externe".*

C. WAGNER (18) a émis l'hypothèse selon laquelle la transition de l'oxydation interne à l'oxydation externe s'effectue lorsque la concentration en élément B croit et atteint une valeur critique : l'oxyde BO formé offre alors un volume suffisant pour ralentir la diffusion de l'oxygène dans la phase métallique. Dès lors, seule une couche d'oxyde externe se forme et la transition s'accompagne d'une diminution de la vitesse d'oxydation.

Une bonne vérification expérimentale de cette théorie a été présentée par RAPP (9).

II - DOMAINE OU L'ON FORME SIMULTANEMENT AO ET BO

Les deux constituants s'oxydent simultanément dans des proportions qui dépendent de nombreux facteurs dont :

- leurs concentrations respectives
- la température de la réaction
- le rapport de leurs affinités pour l'oxygène
- la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère oxydante
- les valeurs relatives des coefficients de diffusion dans le métal et dans l'oxyde (éléments A et B - oxygène)

Deux cas limites peuvent être envisagés :

1 - les oxydes AO et BO sont insolubles
2 - les oxydes AO et BO forment un composé.

II.1. LES OXYDES AO ET BO SONT INSOLUBLES

L'oxydation d'un alliage AB conduit alors quelle que soit sa composition à la formation d'une couche d'oxydes biphasée.

BENARD et MOREAU (3) ont proposé des schémas de structures caractéristiques pour ces couches. Cependant leur classification n'a été effectuée qu'à partir de considérations purement thermodynamiques qui ne rendent pas compte de l'ensemble des morphologies possibles pour des couches d'oxyde biphasées (fig. I.6.) En effet la comparaison des affinités pour l'oxygène de l'élément de base et de l'élément d'addition ne suffit pas à déterminer la morphologie probable de la couche. Il faut encore tenir compte des données cinétiques de l'oxydation (valeurs relatives des coefficients de diffusion de chacun des éléments et de l'oxygène dans chaque phase).

De plus, peuvent encore intervenir les modes de diffusion (anionique, cationique ou mixte) dans chacun des oxydes de la couche formée ainsi que le cas échéant les réactions possibles entre phases dans l'état solide).

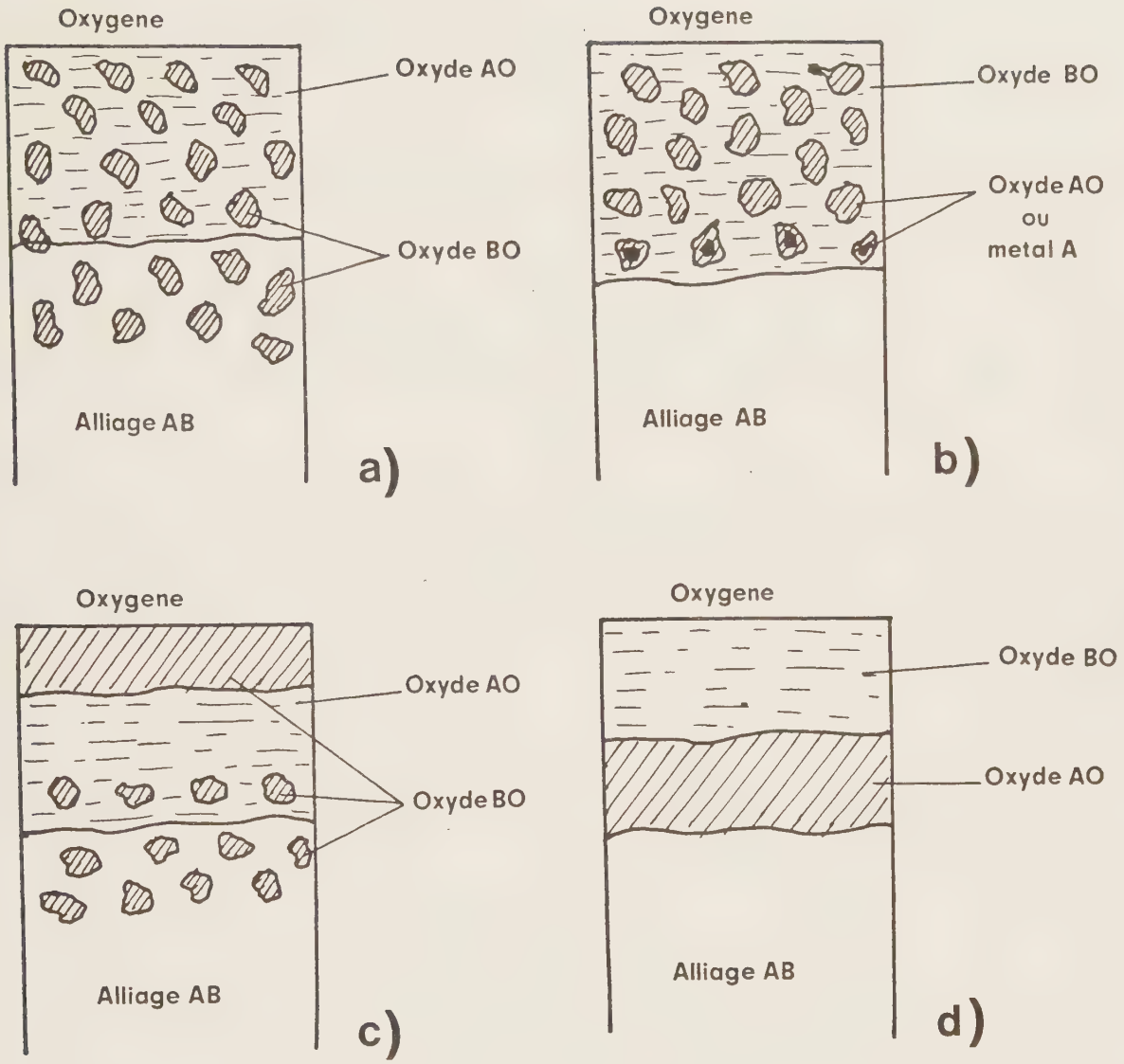


Figure I.6. MORPHOLOGIES CARACTERISTIQUES DES COUCHES D'OXYDES BIPHASEES D'APRES BENARD ET MOREAU

a) B métal d'addition
b) B métal de base
c) Modification du cas a lorsque la concentration en B augmente
d) Modification du cas b lorsque la concentration en A augmente.

Dans ces conditions, on conçoit qu'il soit très difficile, voire quasi-impossible de donner une description quantitative du mécanisme d'oxydation lorsque deux oxydes se forment concuremment. WAGNER (25) en a cependant donné une analyse mathématique, mais dans le cas très particulier où :

1°) Les oxydes formés sont couvrants

2°) La cinétique d'oxydation est contrôlée par des processus diffusionnels (régime mixte)

3°) Le transport de matière dans les oxydes est réalisé par des défauts ponctuels métalliques (lacunes ou interstitiels)

4°) L'oxyde AO croit plus vite que l'oxyde BO (B étant toujours l'élément le moins noble) et moyennant les hypothèses simplificatrices suivantes

a) Egalité des volumes équivalents de AO, BO et de la phase métallique
b) Effets de charges d'espace négligeables
c) Diffusion uniquement normale à la surface
d) Epaisseur de la couche d'oxydes biphasée grande par rapport aux dimensions des particules d'oxyde BO.

II.2. LES DEUX OXYDES FORMENT UN COMPOSE

L'association des deux réseaux cristallins des oxydes formés conduit à un type nouveau de réseau qui peut être :

- Soit un réseau cristallin commun isomorphe de celui des oxydes simples correspondants

- Soit un oxyde double dont la structure est entièrement différente de celle des oxydes simples correspondants.

II.2.1. *Les deux oxydes AO et BO constituent une solution solide (AB) O*

Nous ne traiterons pas ici de la règle de HAUFFE (26) qui ne s'applique que dans le cas très particulier d'un alliage à très faible teneur en élément d'addition. Cette règle est basée également sur l'hypothèse selon laquelle la cinétique est réglée uniquement par la diffusion dans la couche oxydée.

Dans le cas général, la proportion des oxydes varie dans de larges limites suivant la composition de la phase métallique superficielle, (cette composition est bien entendu susceptible de variations au cours d'une oxydation isotherme). Ce processus s'obtient de préférence avec des alliages binaires dont les constituants possèdent des rayons ioniques voisins et des valences identiques, conditions qui favorisent la formation de larges domaines de missibilité. Ce cas constitue le domaine d'applications de la théorie de WAGNER (27).

WAGNER, en vue de déterminer théoriquement la vitesse globale d'oxydation en fonction de la composition de l'alliage propose une méthode de calcul pour déterminer la distribution des cations dans la couche. Pour effectuer ce calcul, il se place dans le cas d'une diffusion exclusivement cationique.

Plus récemment, D.E. COATES et DALVI (28) (29) ont proposé des expressions mathématiques simplifiées pour cette théorie.

II.2.2. AO et BO forment un réseau correspondant à un oxyde double

Dans ce cas il est rare que l'on obtienne une couche monophasée. Le plus souvent, la stoechiométrie de l'oxyde double étant fixée, l'oxydation des alliages donne naissance à des systèmes d'oxydes biphasés dans lesquels l'oxyde double se trouve dispersé au sein d'une matrice d'oxyde simple du constituant dominant (30).

Rappelons que la formation d'oxyde double à un niveau donné de la pellicule d'oxydes s'obtient lorsque l'un des métaux donne un oxyde acide et l'autre un oxyde basique.

En plus de l'élaboration de la pellicule d'oxyde externe compacte, on assiste toujours dans ce type d'alliage à faible teneur en éléments d'addition à un phénomène d'oxydation interne très marqué.

Dans ce cas, l'oxydation des deux constituants de l'alliage a toute chance de se produire à deux niveaux distincts ; l'élément B dont l'affinité pour l'oxygène est la plus grande s'oxyde au front d'oxydation interne, donc dans l'alliage et l'autre à l'interface alliage-oxyde $(AB)O$. (fig. I.7.).

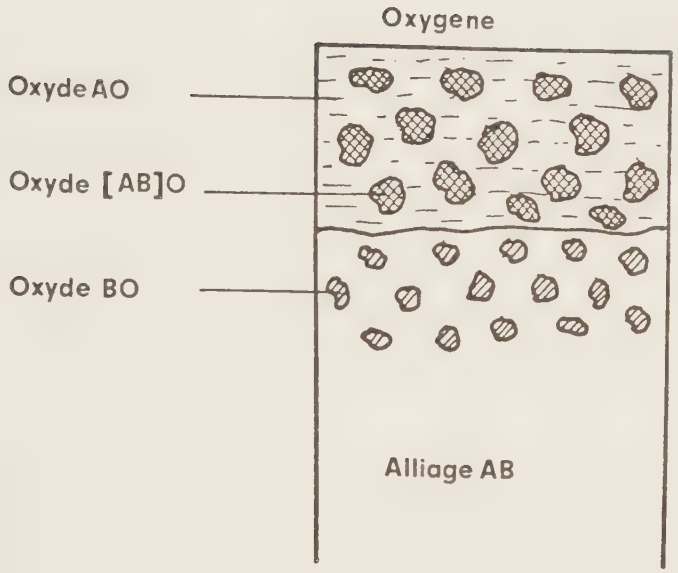


Figure I.7. AO ET BO FORMENT UN OXYDE DOUBLE

III - DOMAINE OU L'ON FORME EXCLUSIVEMENT AO

Ce cas envisagé d'une façon purement théorique ne semble pas encore avoir été observé en pratique.

IV - CONCLUSION

L'oxydation des alliages est un phénomène très complexe.

1°) du point de vue de la morpholigie des couches formées qui dépend comme nous l'avons vu de données thermodynamiques et cinétiques variables au cours du temps ; le problème se compliquant encore du fait que l'on peut passer au cours de l'oxydation d'une structure à une autre et même d'un domaine biphasé à un domaine monophasé (ou vice-versa) par suite de l'appauvrissement ou de l'enrichissement de l'un des constituants dans l'alliage à l'interface couche oxydée - phase métallique.

2°) du point de vue de la cinétique d'oxydation que l'on ne peut rattacher aux lois simples établies dans le cas des métaux purs car nous avons affaire à des régimes mixtes non stationnaires. L'état stationnaire est d'autre part très long à atteindre, quelquefois, il n'est même jamais atteint.

En définitive, il est vain d'espèrer faire entrer les systèmes alliage-oxygène dans une classification basée sur des critères simples. Dans la plupart des cas, on ne pourra prévoir à priori le comportement d'un alliage et compte tenu des observations effectuées, la description des phénomènes demeurera le plus souvent qualitative.

Dans de nombreux cas, la connaissance du diagramme ternaire A-B-O peut permettre de rendre compte de la structure de la couche formée (31). Néanmoins, la prévision de cette structure à partir du diagramme ternaire demeure très aléatoire.

De plus les données concernant ces diagrammes sont encore très rares dans la littérature.

CHAPITRE II

DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES DE L'OXYDATION DE L'ALLIAGE TA6V4

I - LES ALLIAGES DE TITANE A FAIBLE TENEUR EN ALUMINIUM ET VANADIUM

Les diagrammes ternaires de ce type d'alliage sont mal connus car très complexes.

Bien que quelques sections isothermes partielles (32) (33) (fig. II.1.) ainsi qu'une section verticale du système Ti-V-Al à 7 % d'Aluminium (fig. II.2.)aient été tracées, il ne nous parait pas inutile d'examiner l'allure des diagrammes binaires Ti-Al et Ti-V (fig. II.3. et II.4.). L'examen de ces diagrammes montre qu'à partir de 882°C, la phase hexagonale compacte du titane pur se transforme en phase cubique centrée (transformation du type martensitique : $\beta \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha$ (34) et que cette transformation est affectée de façon importante par la présence des éléments d'addition (Aluminium et Vanadium). Ainsi, le Vanadium est un élément Bétagène (il élargit le domaine d'existence de la phase β) et l'Aluminium est un élément Alphagène (il élargit le domaine d'existence de la phase α).

Il n'est donc pas étonnant que les alliages de titane à faible teneur en éléments d'addition (Aluminium et Vanadium) soient biphasés (type $\alpha + \beta$) dans un large domaine de température. En fait, la structure de ces alliages est rendue encore plus complexe par la présence d'éléments d'insertion et par l'influence des traitements thermiques.

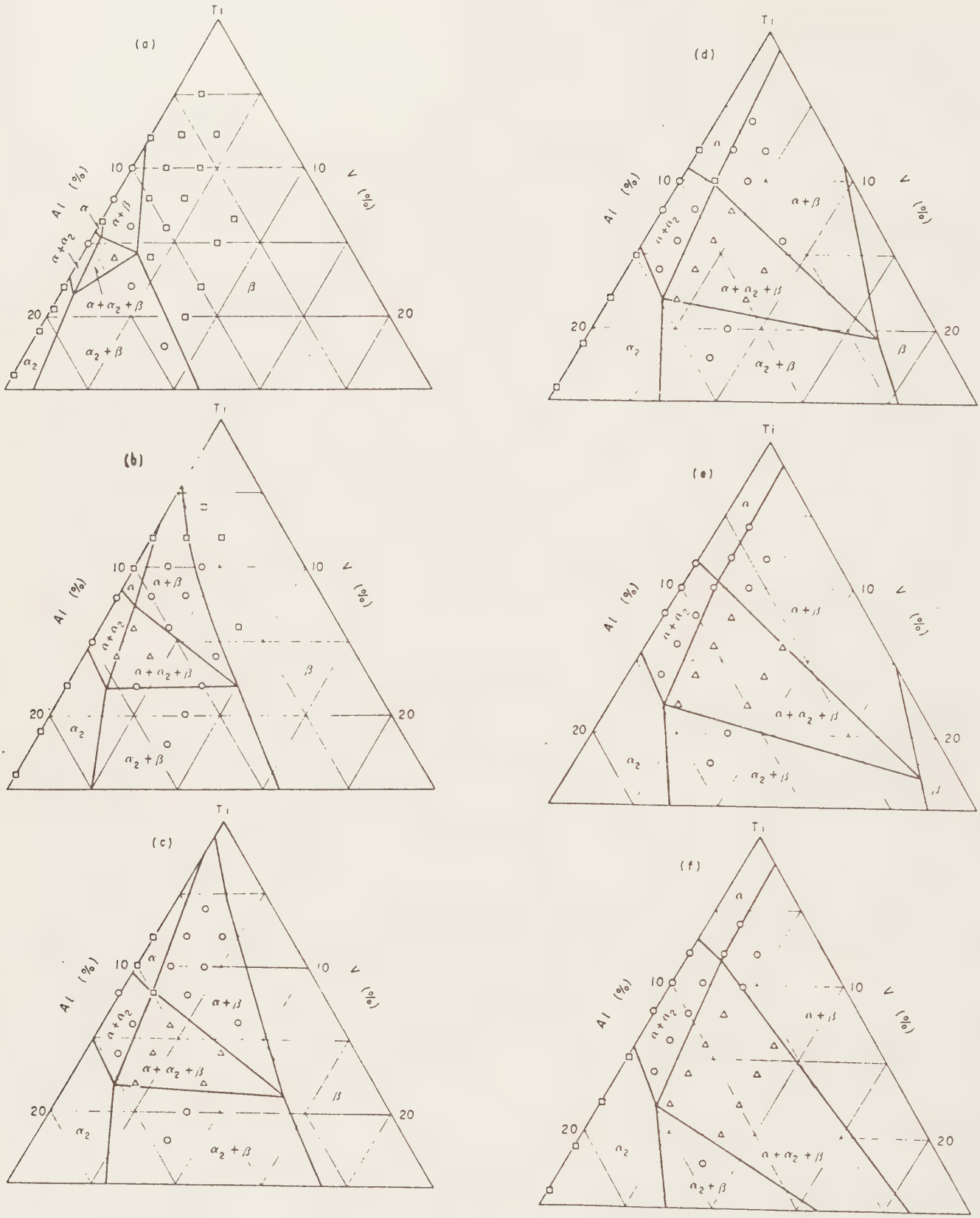


Figure II.1. SECTIONS ISOTHERMES PARTIELLES DU SYSTEME TITANE-ALUMINIUM-VANADIUM

A : (a) 1100°C, (b) 1000°C, (c) 900°C, (d) 800°C, (e) 700°C, (f) 600°C.

□ zone à une phase

○ zone à deux phases

△ zone à trois phases

Parmi les éléments d'insertion, le plus important est l'oxygène qui forme une solution solide très étendue avec le titane (jusqu'à 34 at %) (35) et stabilise ainsi la phase α dans le domaine des hautes températures (fig. II.5.)

Quant aux traitements thermiques, ils sont susceptibles de faire évoluer aussi bien la phase α que la phase β, ce qui explique les difficultés d'obtention d'un diagramme ternaire.

Ainsi la phase α à teneur élevée en aluminium peut être le siège de transformations ordre-désordre et la phase β peut soit se décomposer en α' par un processus martensitique, soit donner naissance par un processus de germination et croissance à une phase de transition ω et une phase d'équilibre α.

La réaction eutectoïde s'observe rarement si bien que les composés intermétalliques ne jouent qu'un rôle limité et que les phases en présence dans les alliages ne sont constituées en général que des différentes modifications des phases du titane : phase α d'équilibre, phase α en structure de WIDMANSTATTEN, phase α' martensitique, phase β rendue métastable par trempe et phase ω de transition (34) (36).

La structure de l'alliage TA6V4 a fait l'objet d'un certain nombre d'études en raison de son importance technologique : (37 à 43). Dans cet alliage, la phase β est résiduelle jusqu'à la température ambiante et la transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ se fait aux environs de 980°C. CASTRO et SERAPHIN (37) ont étudié la répartition des éléments d'alliage et de l'impureté principale (le fer) entre les phases α et β en fonction de la température (fig. II.6.). L'examen de leurs résultats montre que le vanadium se trouve surtout localisé dans la phase β.

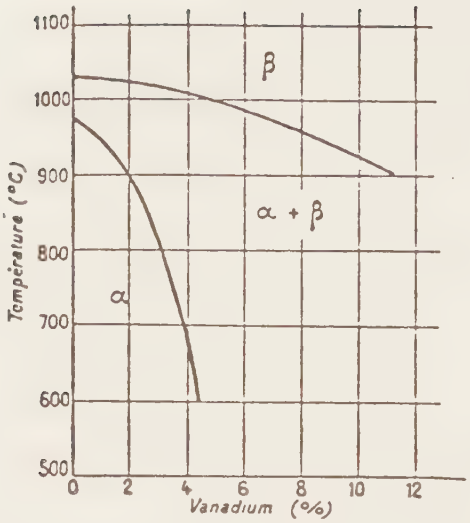


Figure II.2. COUPE DANS LE DIAGRAMME TERNAIRE Ti-Al-V A 7 % D'ALUMINIUM (RAUSCH, CROSSLEY et KESSLER).

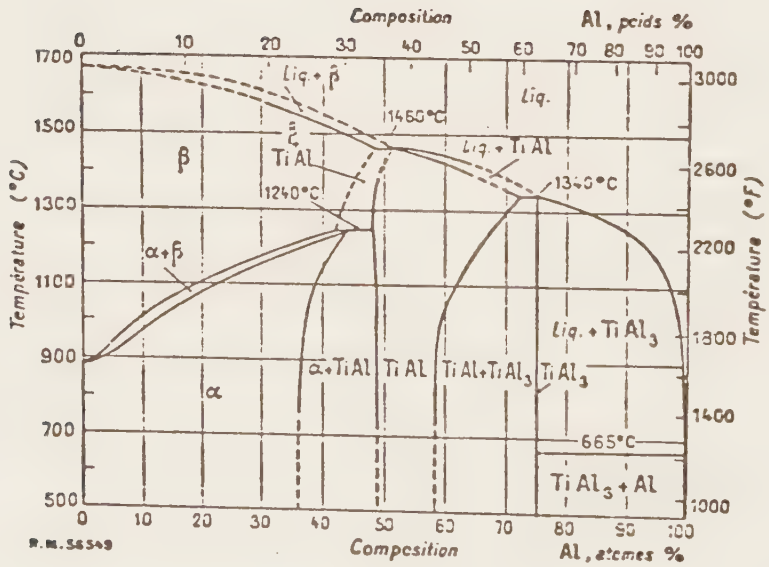


Figure II.3. DIAGRAMME D'EQUILIBRE TITANE - ALUMINIUM D'APRES Mc QUILLAN.

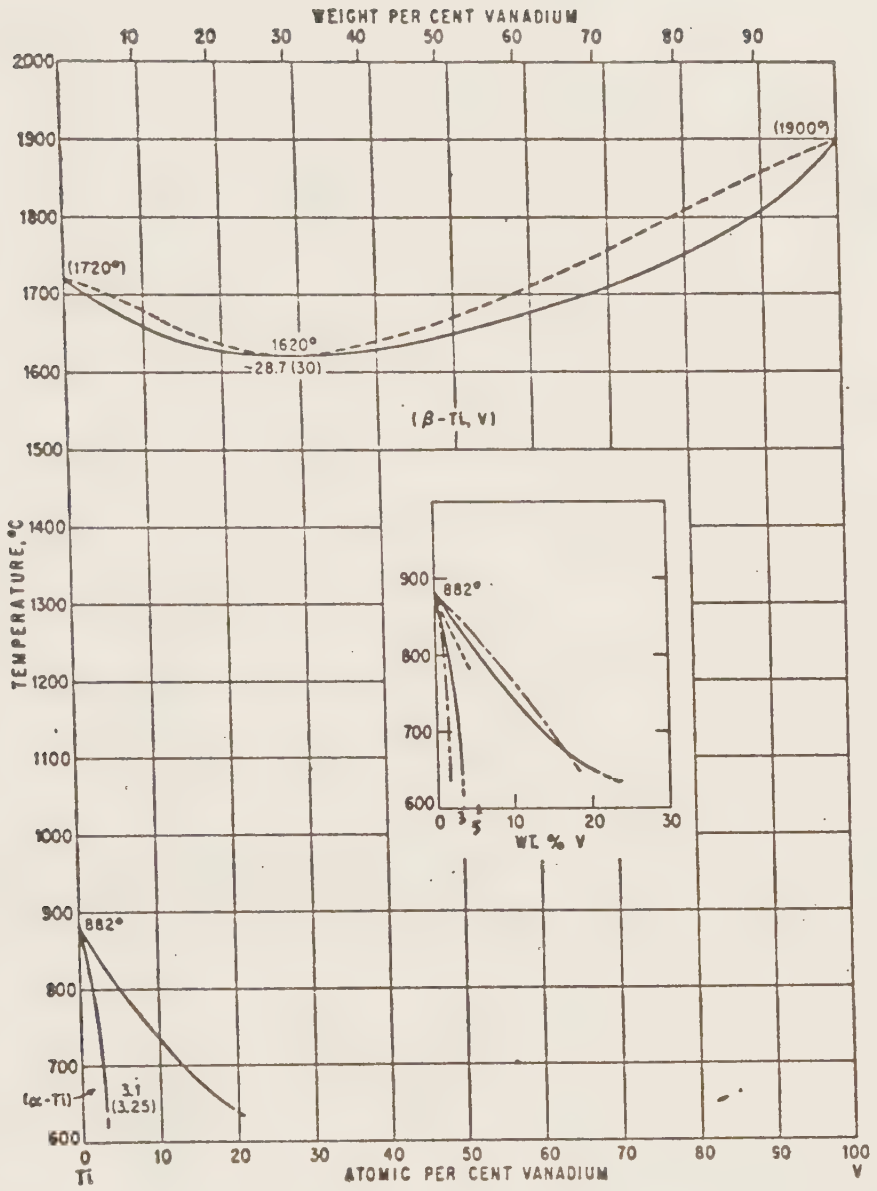


Figure II.4. DIAGRAMME D'EQUILIBRE TITANE-VANADIUM

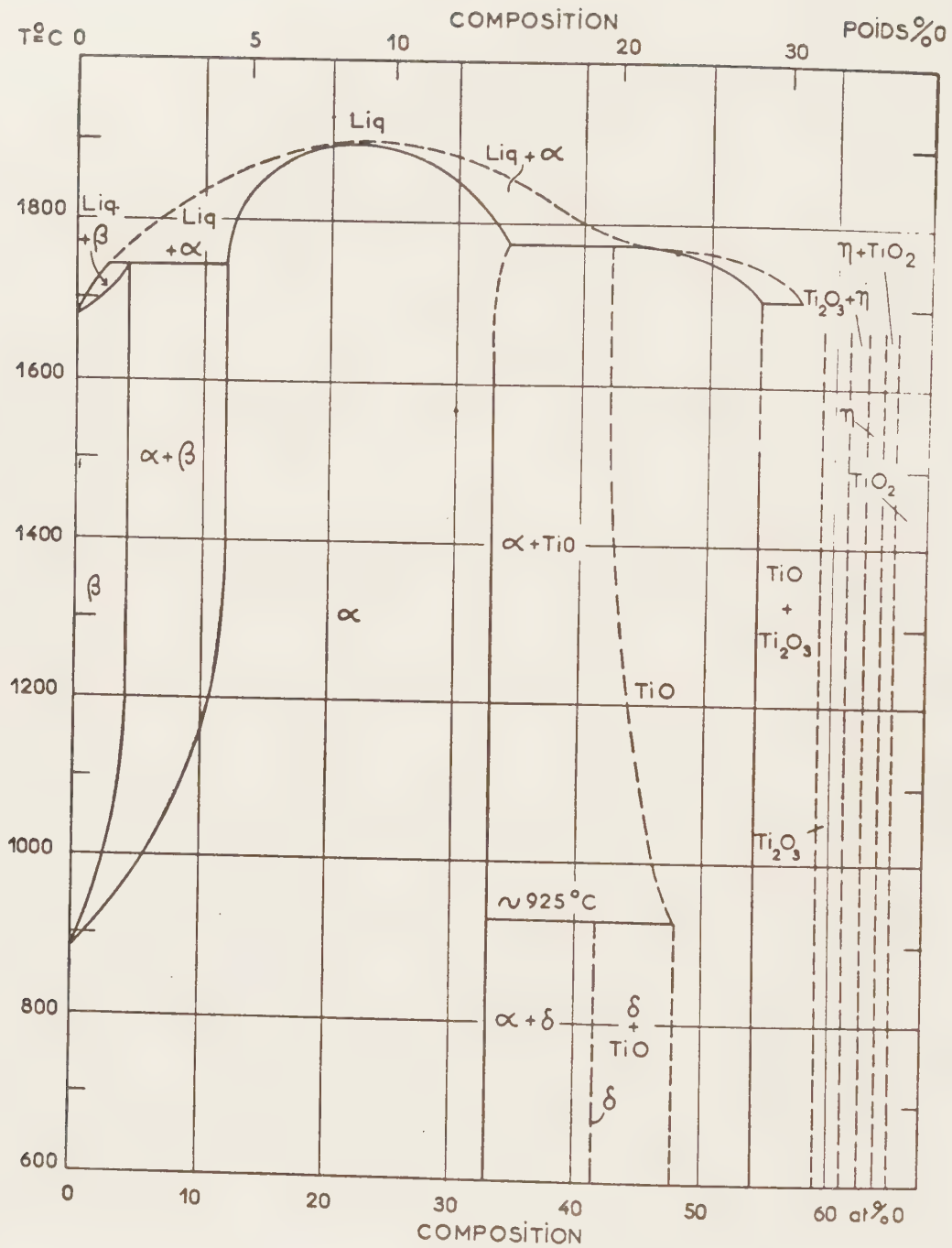


Figure II.5. DIAGRAMME D'EQUILIBRE TITANE-OXYGENE (Mc QUILLAN)

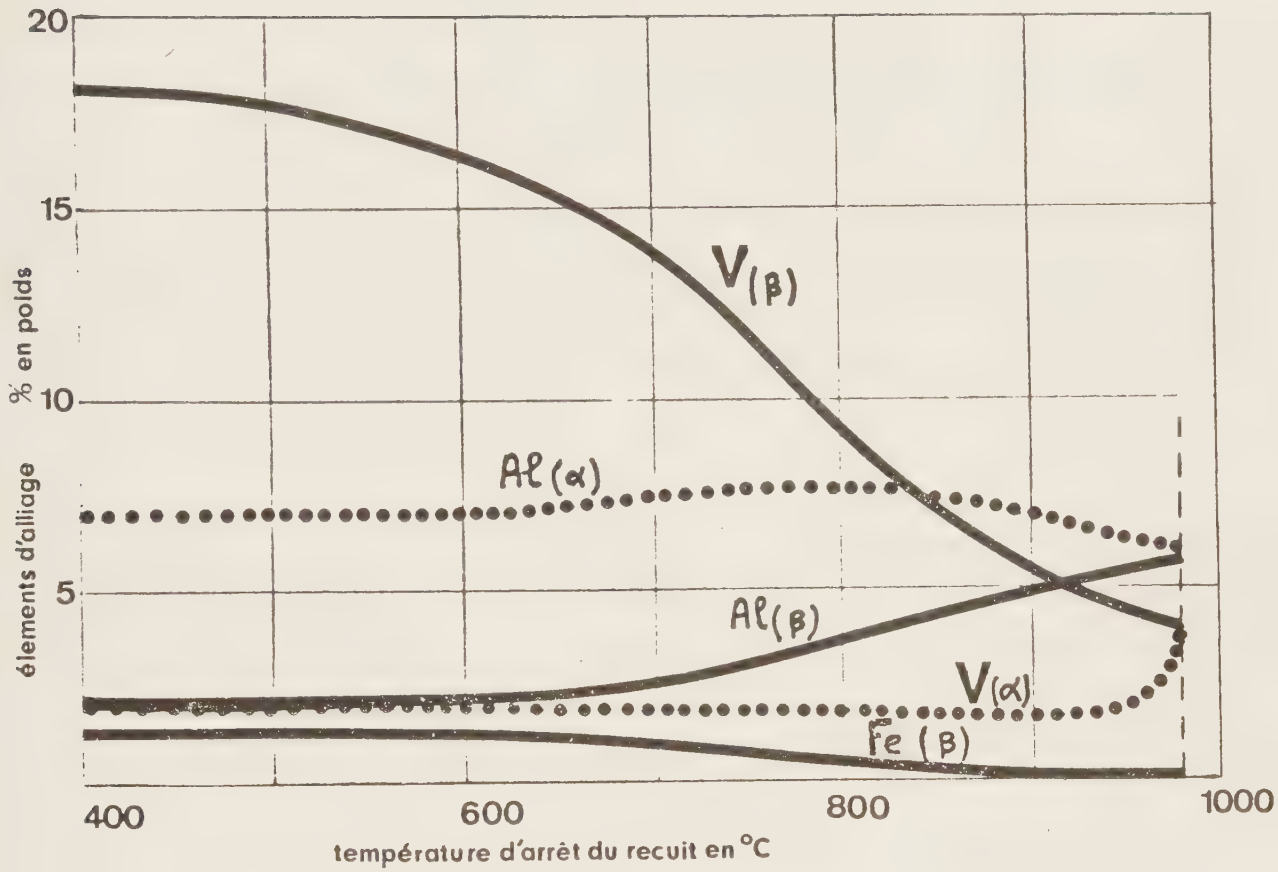


fig. II-6 Composition chimique des différents constituants de l'alliage TA6V4 déterminée à la microsonde par L. SERAPHIN (37)

II - DONNEES THERMODYNAMIQUES DE L'OXYDATION

Comme nous le verrons par la suite, quelles que soient les conditions expérimentales, nous n'avons toujours mis en évidence que deux phases distinctes : le rutile TiO_2 et l'alumine Al_2O_3 α, à l'exclusion de tout composé du vanadium(*). C'est pourquoi nous ne considérons dans cette étude que le système Titane-Aluminium-Oxygène à l'instant initial de la réaction, c'est à dire en faisant abstraction de toute considération cinétique. En outre, les oxydes TiO_2 et Al_2O_3 seront supposés mutuellement insolubles.

A partir des relations thermodynamiques classiques relatives aux équilibres d'oxydation, nous nous proposons, en utilisant la méthode de calcul développée par WAGNER (8) de définir les conditions d'oxydation sélective de l'alliage TiAl.

Les réactions de formation des oxydes s'écrivent alors :

$$\ll Ti \gg + [O_2] \rightleftarrows \langle TiO_2 \rangle$$

$$\frac{4}{3} \ll Al \gg + [O_2] \rightleftarrows \frac{2}{3} \langle Al_2O_3 \rangle$$

Avec les conventions classiques :

$\langle A \rangle$ A pur dans sa phase.

$\ll A \gg$ A en solution

$[A]$ A gazeux

* *Une justification de ce fait sera donnée dans le chapitre IV.*

Dans notre calcul, nous désignerons par :

P la pression d'oxygène au dessus de l'alliage

π oxyde la pression de dissociation de l'oxyde au contact du métal pur

π' oxyde la pression de dissociation de l'oxyde au contact de l'alliage

En supposant la solution solide Titane-Aluminium idéale ($a_M = x_M$), les conditions thermodynamiques de l'équilibre peuvent s'écrire :

Dans le cas du titane pur : $$\frac{X_{<Ti>} \cdot \pi_{TiO_2}}{X_{<TiO_2>}} = K$$

Soit en fait $\pi_{TiO_2} = K$

Dans le cas de l'alliage TiAl :

$$\frac{X_{<<Ti>>} \cdot \pi'_{TiO_2}}{X_{<TiO_2>}} = K = \pi_{TiO_2}$$

$$\frac{X^{\frac{4}{3}}_{<<Al>>} \cdot \pi'_{Al_2O_3}}{X_{<Al_2O_3>}} = K' = \pi_{Al_2O_3}$$

Compte tenu de la relation $X_{<<Ti>>} = 1 - X_{<<Al>>}$

Nous avons : $$[1 - X_{<<Al>>}] \cdot \pi'_{TiO_2} = \pi_{TiO_2}$$

$$X^{\frac{4}{3}}_{<<Al>>} \cdot \pi'_{Al_2O_3} = \pi_{Al_2O_3}$$

Ce qui peut encore s'écrire sous la forme :

$$\text{eq [1]} \qquad \ln \frac{\pi'_{TiO_2}}{\pi_{Al_2O_3}} = -\ln (1 - X_{<<Al>>}) + \ln \frac{\pi_{TiO_2}}{\pi_{Al_2O_3}}$$

$$\text{eq [2]} \qquad \ln \frac{\pi'_{Al_2O_3}}{\pi_{Al_2O_3}} = -\frac{4}{3} \ln X_{<<Al>>}$$

Les données thermodynamiques (44) permettent de tracer les courbes isothermes représentatives des expressions (1) et (2) en fonction de la fraction molaire en Aluminium. Nous avons tracé ces courbes à la température de 1 000°C (fig. II.7.).
Ces deux courbes se coupent au point P ($X_{<<Al>>} \simeq 0,25$; $P_{O_2} \simeq 0,23\ 10^{-15}$ atm.) et partagent donc le plan en quatre domaines :

A : TiO_2 et Al_2O_3 instables.

B : TiO_2 et Al_2O_3 stables

C : TiO_2 stable, Al_2O_3 instable

D : Al_2O_3 stable, TiO_2 instable.

L'allure générale de ce diagramme montre que quelles que soient la composition de l'alliage et les conditions expérimentales, on obtiendra pratiquement toujours les deux phases TiO_2 et Al_2O_3 au début de l'oxydation.

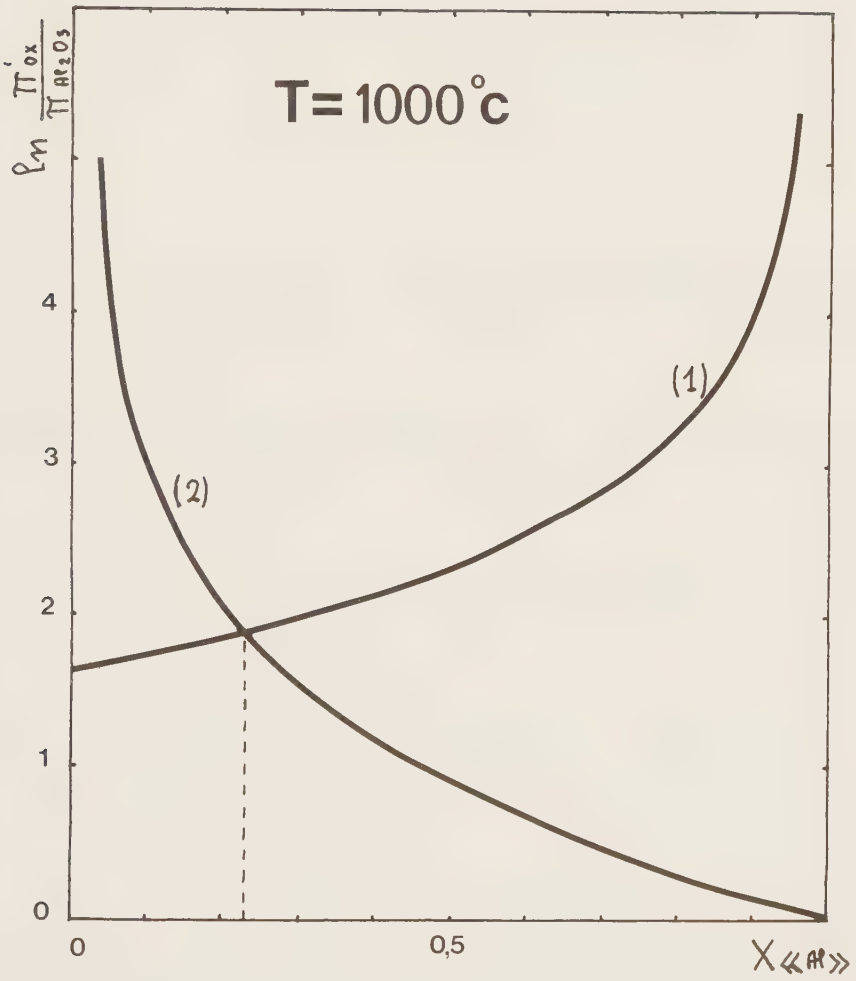


fig. II-7

Ce résultat ne doit pas nous étonner puisque les enthalpies libres de formation des oxydes de titane et d'Aluminium sont voisines et toujours fortement négatives dans le domaine exploré par nos expériences. (fig. II.8.).

De plus, l'Aluminium ayant une affinité supérieure à celle du titane, nous pourrons nous attendre à une oxydation préférentielle de cet élément.

III - ETUDE CINETIQUE DES CONDITIONS DE L'OXYDATION

III.1. TRANSPORTS DE MATIERE DANS LA PHASE METALLIQUE

III.1.1. Diffusion de l'oxygène

Un certain nombre de travaux ont été effectués en vue de déterminer la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le titane.

Selon ROSA (45) les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le titane α et β entre 932°C et 1142°C peuvent être représentés par les expressions suivantes :

$$D_\alpha = 0{,}778 \exp\left(-\frac{48600}{RT}\right) \quad cm^2\ s^{-1}$$

$$D_\beta = 3{,}30\ 10^2 \exp\left(-\frac{58\ 800}{RT}\right) cm^2\ s^{-1}$$

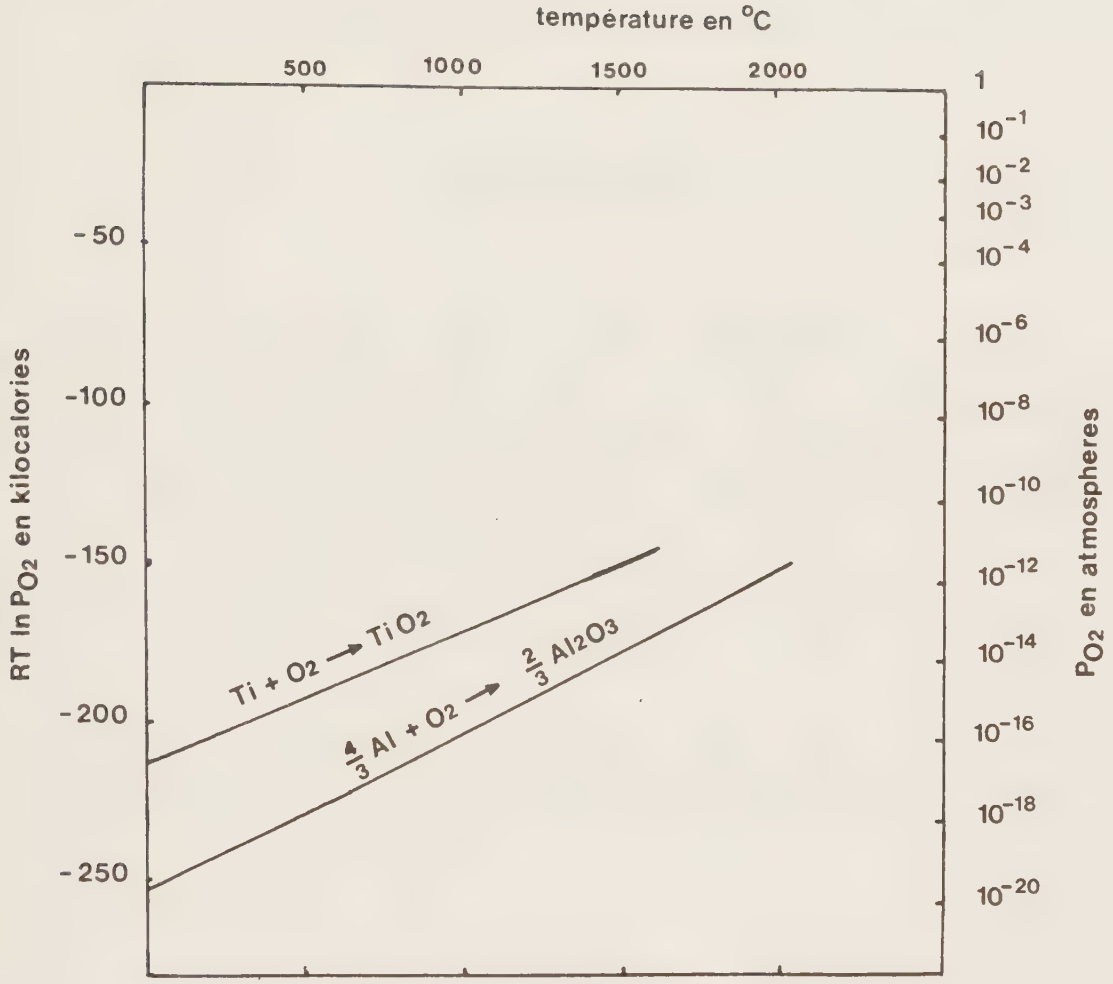


fig.II-8

FIGURE II.8. VARIATION DE L'ENERGIE LIBRE DE FORMATION DES OXYDES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Ces résultats sont confirmés par les travaux de TIKHOMIROV et d'YACHKOV. (46).

III.1.2. Diffusion de l'Aluminium

Les données de la littérature sont succintes à ce sujet. POULIQUEN et Col. (47) constatent que dans les alliages Titane-Aluminium à faible teneur en Aluminium, le coefficient de diffusion de l'Aluminium dans le Titane à 648°C est environ de $0,57\ 10^{-10}\ cm^2\ s^{-1}$. Il faut noter que ce coefficient est de plusieurs ordres de grandeur supérieur au coefficient d'auto-diffusion du titane : $D_{Ti-Ti} \simeq 10^{-14}\ cm^2\ s^{-1}$ à 650°C selon DYMENT et LIBANATI (48).

HOOD et SHULTZ (49) effectuent la même constatation en ce qui concerne la diffusion interstitielle du nickel dans le dans le titane.

III.1.3. Diffusion du Vanadium

MURDOCK et HARGUE (50) proposent comme coefficient de diffusion du vanadium dans un alliage Ti.V à 10 % de vanadium et à 900°C : $D = 2,29\ 10^{-10}\ cm^2\ s^{-1}$. Dans ce même alliage le coefficient de diffusion du titane est du même ordre de grandeur à la température considérée : $D = 3,10\ 10^{-10}\ cm^2\ s^{-1}$.

III.2. TRANSPORTS DE MATIERE DANS LES PHASES OXYDEES

III.2.1. Dioxyde de titane

Il est actuellement admis que le rutile est un semi-conducteur de type n. Toutefois, un doute subsiste quant à la nature des défauts du réseau responsables du transport de matière. Selon certains auteurs, ces défauts sont constitués par des lacunes d'oxygène (51 à 55). D'autres auteurs considèrent que les défauts prédominants sont des ions Ti^{3+} et Ti^{4+} interstitiels (56 à 61). Les études faites à partir de marqueurs de platine ont donné des résultats contradictoires (62) (63). A l'heure actuelle, certains auteurs (64 à 66) ayant essayé de concilier les deux thèses en présence, il semble plus généralement admis que les deux types de défauts coexistent et que le rapport de leurs concentrations évolue en fonction de la température et de la pression d'oxygène. Il semble qu'on puisse considérer qu'aux basses températures, (θ < 1 000°C) le défaut prédominant est constitué par des lacunes d'oxygène neutres ou ionisées, alors qu'aux hautes températures (θ >1200°C) le défaut est constitué principalement par des ions Ti^{3+} ou Ti^{4+} interstitiels.

Cependant aux basses températures (θ < 900°C), l'influence des impuretés semble très importante (65) étant donné que la pression d'oxygène n'excerce pratiquement pas d'influence sur la conductivité.

Les données concernant la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le rutile sont également très dispersées (54) (66) (67) (68). La valeur la plus communément admise semble celle proposée par HAUL et DUMBGEN (54)

$$D = 2{,}0\ 10^{-3} \exp\left[\frac{-(60 \pm 1{,}5)\ 10^{3}}{RT}\right] \quad \text{entre 710°C et 1300°C}$$

III.2.2. *Dioxyde de titane contenant de l'Aluminium*

Selon SLEPETYS et VAUGHAN (69), la solubilité de l'alumine dans le rutile à 1200°C est très faible (0,62 % en masse). L'Aluminium dissout serait réparti dans le réseau à la fois en position de substitution et en position interstitielle.

KATRINE SEIP FORLAND (70) pense quant à lui que les défauts de structure du rutile contenant de faibles additions d'alumine seraient constitués principalement entre 900°C et 1200°C par des ions Al^{3+} en position interstitielle.

Les mesures de conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène effectuées par YAHIA (71) sur des monocristaux de rutile dopés avec 0,5 at. % d'Al_2O_3 (entre 677°C et 940°C) montrent que la conductivité passe par un minimum avec une transition du type n au type p au voisinage de 10^{-3} atm ; ce que l'auteur explique par une répartition des ions Al^{3+} en position de substitution (fig. II.9.).

En définitive, il apparait que le dioxyde de titane peut dissoudre une certaine quantité d'alumine, les ions aluminium entrant dans le réseau soit en position interstitielle, soit en position de substitution.

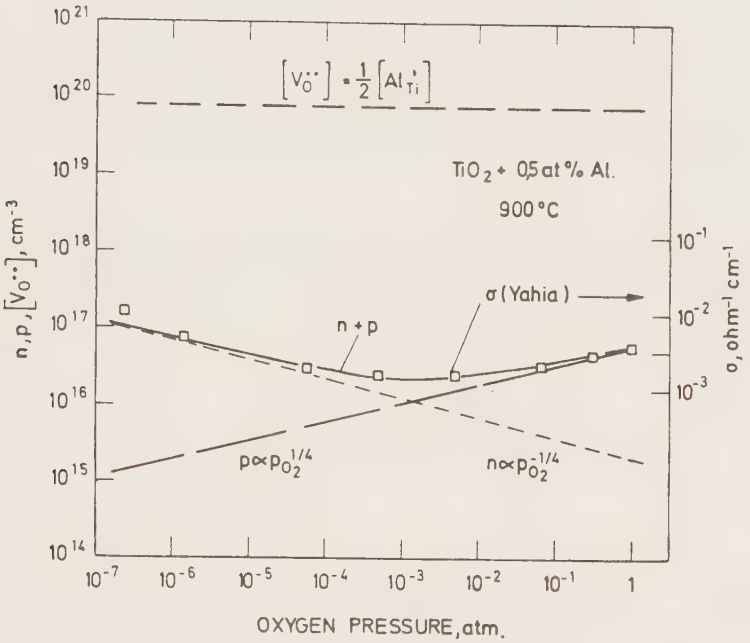


Figure II.9. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'INFLUENCE DES IONS Al^{3+} SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE TiO_2 (LES IONS Al^{3+} SONT SUPPOSES EXISTER EN POSITION DE SUBSTITUTION ET LES LACUNES D'OXYGENE PREDOMINER DANS LES CONDITIONS EXPERIMENTALES). SELON KOFSTAD (72) D'APRES LES DONNEES DE YAHIA (71).

III.2.3. L'Alumine

L'Alumine α est en général considérée comme un composé quasi-stoechiométrique pouvant présenter une conductivité ionique appréciable (73-74). Les résultats expérimentaux relatifs à l'identification des défauts de structure divergent notablement parce qu'ils dépendent d'une part de la présence d'impuretés et d'autre part de la nature mono ou polycristalline de l'alumine.

Dans le cas de l'alumine monocristalline, PAPPIS et KINGERY (75) s'appuyant sur des mesures de conductivité électrique suggèrent qu'entre 1300°C et 1750°C, l'alumine monocristalline est un conducteur de type n aux basses pressions d'oxygène (10^{-10} atm) et type p aux fortes pressions d'oxygène (1 atm). Mais selon ces auteurs, un doute subsiste quant à la nature des défauts.

Cependant, selon d'autres auteurs (76-77), les valeurs des coefficients d'autodiffusion du cation et de l'anion sont peu différents, ce qui semblerait indiquer l'existence d'un désordre de SCHOTTKY (lacunes d'Aluminium et lacunes d'oxygène). Dans le cas de l'Alumine polycristalline, les joints de grains jouent un rôle important dans les processus diffusionnels (78-79). La valeur du coefficient de diffusion de l'Aluminium n'est pas affectée alors que celle du coefficient de diffusion de l'oxygène est considérablement augmentée. Dans l'alumine polycristalline, entre 1200°C et 1780°C, le coefficient de diffusion de l'oxygène peut être représenté par :

$$D_O = 2{,}0 \exp\left[\frac{-\ 110.000}{RT}\right] \qquad (76)$$

celui de l'Aluminium entre 1670°C et 1900°C par :

$$D_{Al} = 28 \exp\left[\frac{-\ 114.000 \pm 15.000}{RT}\right] \qquad (77)$$

Ce sont ces valeurs qui semblent le plus généralement admises et qui sont citées par KOFSTAD (72) dans récente mise au point sur les oxydes métalliques.

En conclusion, il parait certain que l'aluminium et l'oxygène sont mobiles dans l'alumine. L'oxygène pouvant se déplacer par un mécanisme lacunaire alors que pour l'aluminium deux possibilités sont envisagées : lacunes et interstitiels.

CHAPITRE III

MATIERES PREMIERES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - MATIERES PREMIERES

I.1. L'OXYGENE

L'oxygène utilisé est du type N 48.

I.2. LES ECHANTILLONS METALLIQUES

L'alliage UTA6V4 provient de tôles laminées commercialisées par la société Ugine Aciers.

Par ailleurs, nous avons été amenés à utiliser des échantillons de titane pur et d'alliages titane-aluminium et titane-vanadium élaborés par nos soins pour préciser les mécanismes d'oxydation.

Leurs compositions chimiques (pourcentages en masse) sont les suivantes :

I.2.1. L'Alliage UTA6V4

C	N_2	H_2	O_2	Fe	V	Al	Ti
<0,08	<0,07	<0,0125	<0,20	<0,25	3,5-4,5	5,5-7	Solde

*

L'analyse chimique de l'alliage utilisé a donné les résultats suivants :

Elément	Al	V	Ti
% en Masse	6,00	3,77	Solde
% en Atome	10,40	3,47	Solde

Les échantillons de dimensions (20 x 10 x 2 mm) ont une surface de 5 cm^2 mesurée avec une incertitude voisine de 0,1 cm^2.

Ils sont polis sur un papier abrasif au carbure de silicium jusqu'à une granulométrie 800, dégraissés à l'acétone puis rincés à l'eau distillée avant d'être introduits dans l'enceinte réactionnelle.

* *Données du fournisseur.*

I.2.2. Le Titane UT40 :

C	N_2	H_2	O_2	Fe	Ti
<0,08	<0,06	<0,0125	<0,25	<0,25	Solde

I.2.3. Les alliages TiV et TiAl

Deux alliages Ti-V4,45 et Ti-Al3,65 sont été élaborés par fusion au four à bombardement électronique.

L'homogénéité est réalisée par plusieurs refusions des lingots préalablement sectionnés. Après contrôle de l'homogénéité à la sonde électronique, les lingots sont refondus une dernière fois, découpés en plaquettes et préparés comme précedemment.

II - ETUDE EXPERIMENTALE DES REACTIONS D'OXYDATION

II.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Il est composé :

1°) D'une thermobalance Mc Bain et de ses accessoires. (fig. III.1 et III.2).

Ce type de matériel a déjà été décrit, notamment par GALERIE (80).

Notons toutefois que le volume de l'enceinte réactionnelle a été porté à 30 litres afin de minimiser les variations de pression au cours des expériences de longue durée.

2°) D'une thermobalance Ugine-Eyraud et de ses accessoires (fig. III.3 et III.4.).

Cette thermobalance a déjà été décrite également (81).

II.2. CONDUITE DES ESSAIS

Lorsque le vide dans l'enceinte réactionnelle atteint 10^{-5} torrs, le four est porté par étapes successives (à cause d'un dégazage important de l'échantillon) jusqu'à la température de l'expérience. Après stabilisation de la température, on procède à l'introduction du gaz. La thermobalance donne la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps. Un manomètre à mercure ainsi qu'un manomètre à membrane permettent de fixer et de contrôler la pression du gaz. Chaque expérience a une durée variant entre 1 et 500 heures. L'instant initial de la réaction est déterminé par l'introduction de l'oxygène.

La température est maintenue constante à $\pm$ 2°C près.

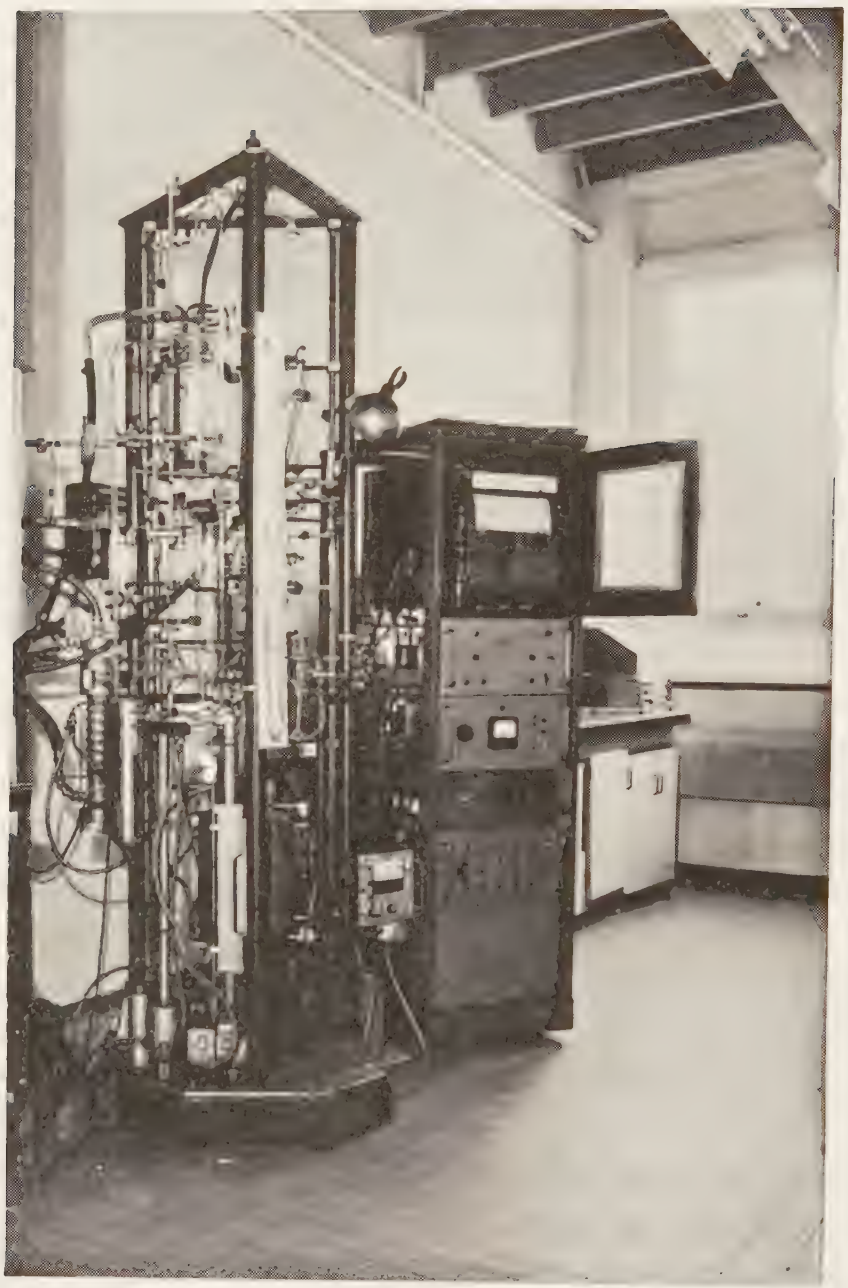


fig. III-1 Vue d'ensemble de la thermobalance McBain

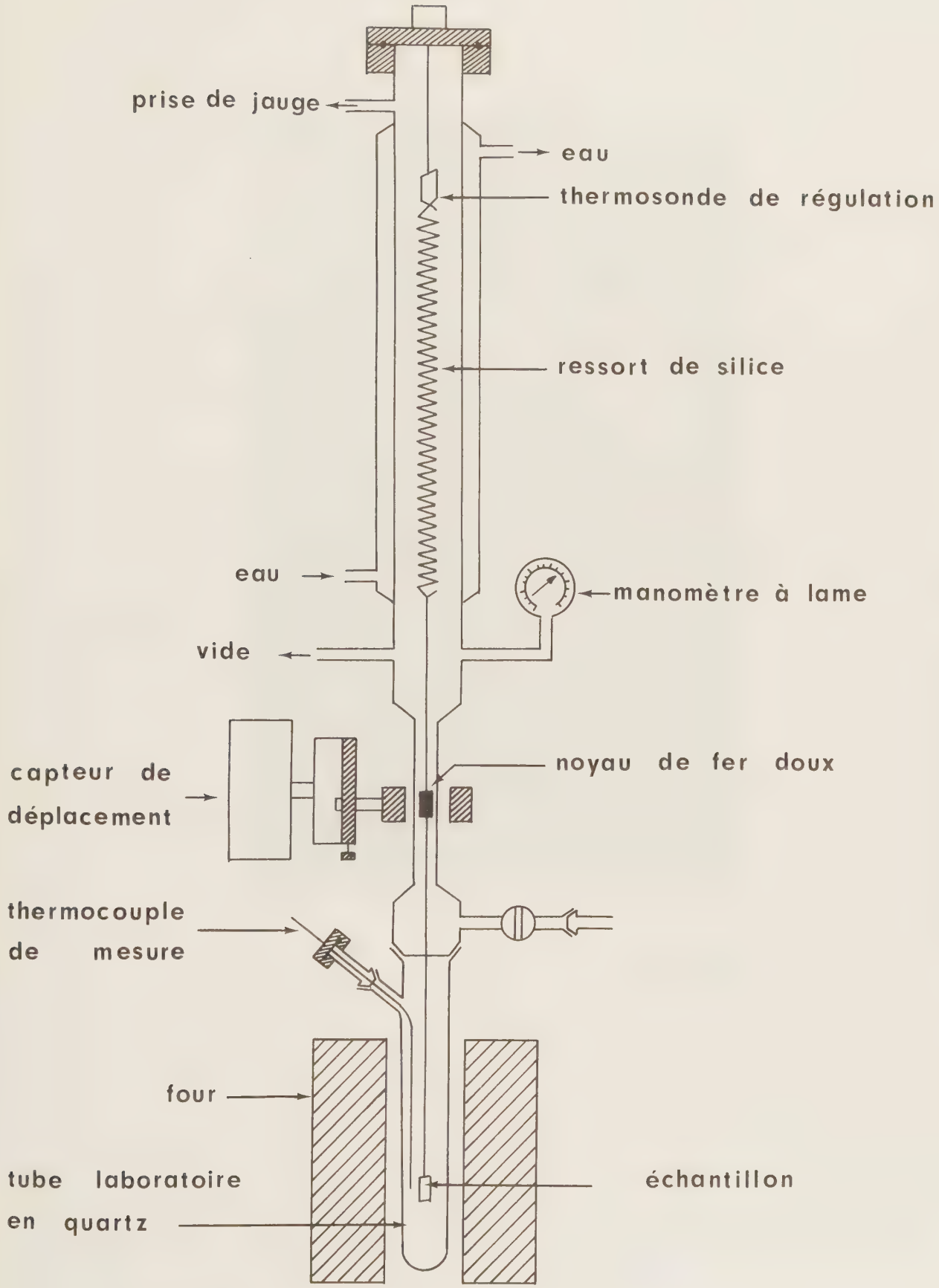


fig.III-2 la thermobalance Mc. BAIN .

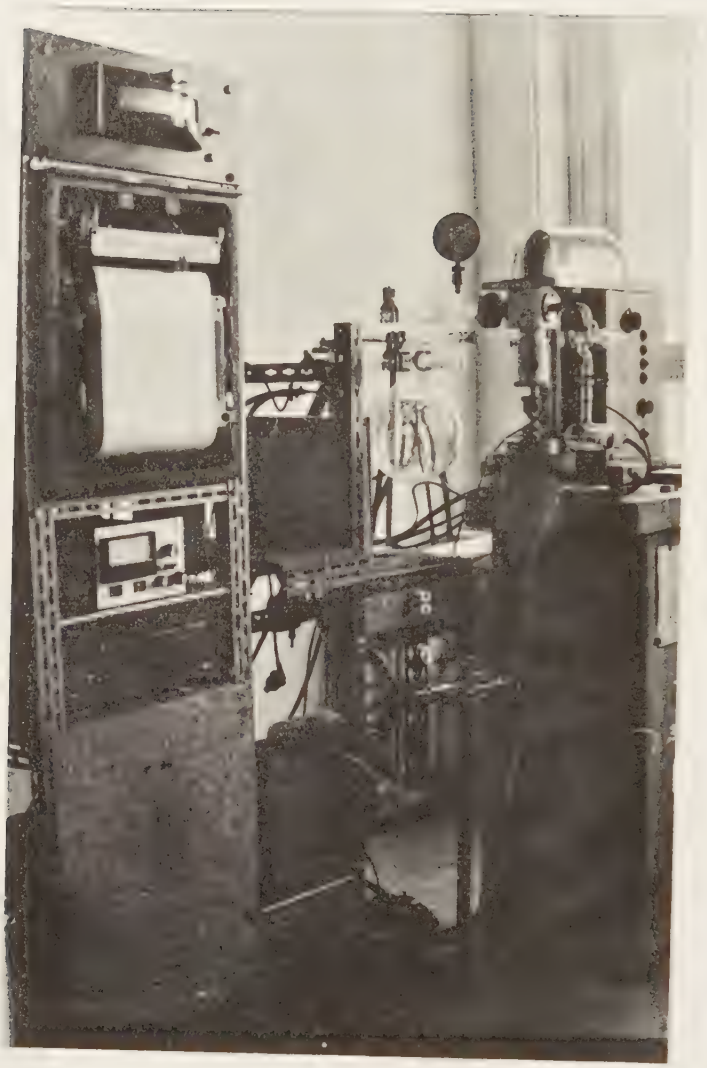


fig.III-3 Vue d'ensemble de la thermobalance Ugine – Eyraud

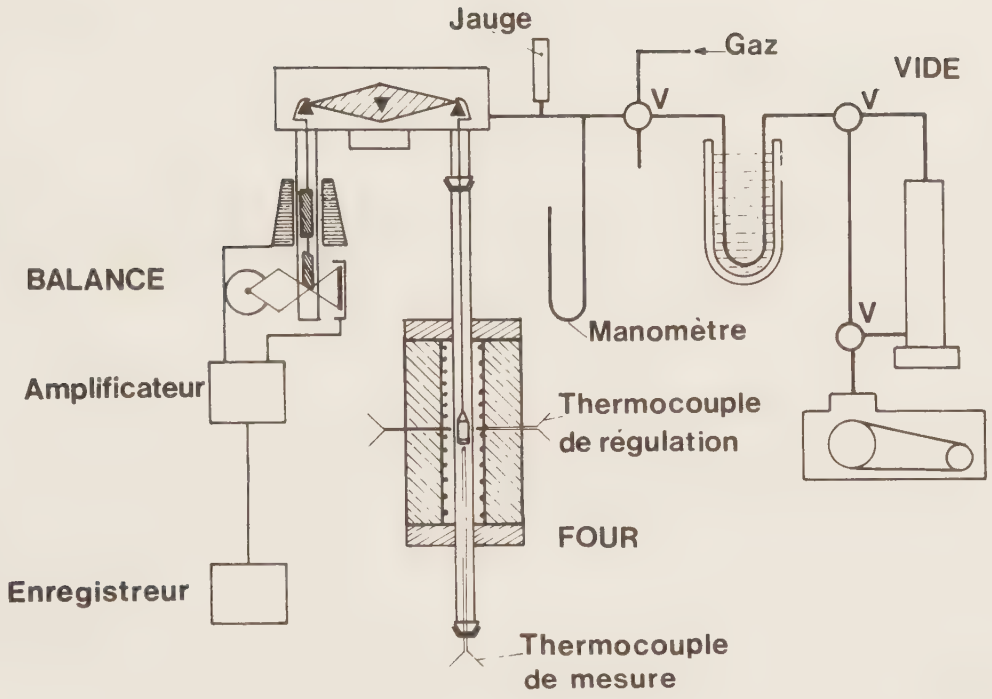


fig.III-4 la thermobalance Ugine-Eyraud

III - METHODES D'EXAMEN DES PRODUITS FORMES

III.1. MICROGRAPHIES

Elles sont réalisées sur des sections d'échantillons oxydés, préalablement enrobés de résine poyester. Ces sections sont polies à la pâte diamantée.

III.2. EXAMENS AUX RAYONS X DES PRODUITS FORMES

Ils permettent une identification des produits formés. En outre, ils sont susceptibles d'apporter des informations sur les paramètres de mailles, la taille et l'orientation des cristaux.

III.3. ANALYSES AU MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE

Le microanalyseur à sonde électronique au microsonde est un appareil permettant l'analyse chimique qualitative et quantitative d'un petit volume (quelques Microns-cubes) à la surface d'un échantillon massique.

Rappelons le principe de cet appareil : un faisceau très fin d'électrons (diamètre un micron - tension d'accélèration de 30 à 50 Kilovolts) frappe une zone de l'échantillon choisie à l'aide d'un microscope optique. Des ananlyseurs de rayons X captent

les rayonnements émis dont les longueurs d'ondes dépendent de la nature des éléments présents et dont les intensité sont fonction des concentrations de ces éléments.

Trois techniques d'utilisation sont possibles :

1°) L'analyse ponctuelle

Elle permet de déterminer la concentration de chaque élément en un point déterminé de l'échantillon par mesure de l'intensité du rayonnement X émis.

2°) L'analyse linéaire :

Si l'on communique à l'échantillon un mouvement de translation continu, on obtient alors une courbe donnant la répartition d'un élément déterminé sur le parcours du faisceau électronique.

3°) Obtention d'Images "X" et d'Images "électroniques" d'une surface

La combinaison de deux mouvements de translation perpendiculaires assure le balayage d'une surface déterminée de l'échantillon par le faisceau électronique. Le récepteur est constitué alors par un oscilloscope cathodique.

Lorsque la luminosité du spot de l'oscilloscope récepteur est modulée à partir du capteur de rayons X réglé sur la longueur d'onde caractéristique d'un élément de l'échantillon, on obtient une image "X", c'est à dire une carte donnant la répartition géographique statistique de l'élément considéré.

Lorsqu'elle est modulée à partir du courant qui sort de l'échantillon, on obtient une image "électronique", c'est à dire une image dont le contraste est fonction du numéro atomique de tous les éléments présents dans la zone considérée.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats relatifs à l'oxydation des alliages Titane-Aluminium sont peu abondants dans la littérature, et les observations concernant la morphologie de la couche oxydée sont contradictoires. Selon LAINER et Col. (82) qui ont oxydé des alliages contenant jusqu'à 11 % d'aluminium, la vitesse de corrosion serait liée à la teneur de l'alliage en Aluminium ; la couche serait constituée essentiellement de TiO_2 et l'analyse aux rayons X ne mettrait que très rarement en évidence une phase Alumine. (Alumine γ localisée au voisinage de l'interface interne).

HAL et Col. (83), oxydant à l'air un alliage Ti-Al 4,02 constatent que la couche oxydée est formée de plusieurs sous-couches ayant une structue rutile (leur nombre varie avec la température et la durée de l'exposition); la concentration en Aluminium dans le métal sous-jacent diminue au cours de l'oxydation ; un peu d'Aluminium est décelé dans certaines sous-couches, mais sa forme reste indéterminée. JENKINS (84) constate que l'addition d'Aluminium au titane conduit à une réduction de la vitesse d'oxydation. Ce phénomène est attribué à une oxydation préférentielle de l'Aluminium qui conduirait à la formation d'une couche protectrice d'Alumine. ANISSIMOV et Col. (85) ont plus spécialement étudié l'oxydation à l'air entre 800 et 850°C d'un alliage contenant 4 % d'Aluminium. Ils n'observent dans la couche oxydée que Ti_2O_3 et TiO_2, à l'exclusion de Al_2O_3.

I - OXYDATION DE L'ALLIAGE TA6V4

I.1. ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION

Les courbes cinétiques obtenues entre 700°C et 1000°C ont une allure générale parabolique (fig. IV.1.). En fait elles sont complexes et révèlent de nombreux stades correspondant à des accélérations successives, accélérations dont l'amplitude décroit avec la température. Ces accélérations sont mises en évidence sur les figures IV.2. et IV.3. dont les échelles ont été dilatées.

Si l'on suppose qu'une équation du type $\Delta m^n = k.t$ peut représenter grossièrement le premier stade du phénomène d'oxydation, on constate sur la figure IV.4. que la valeur de n évolue continuement en fonction de la température (n ≃ 3 à 700°C, n ≃ 1,4 à 1008°C).

L'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation a été étudiée (fig. IV.5.). Mais compte tenu des incertitudes expérimentales, aucune conclusion n'a pu être tirée.

A titre indicatif, nous avons calculé l'énergie d'activation dans le domaine où le régime est approximativement parabolique (premier stade de l'oxydation pour les températures comprises entre 800 et 950°C) (fig. IV.6.). Nous trouvons une énergie d'activation voisine de 42 Kcal. par mole.

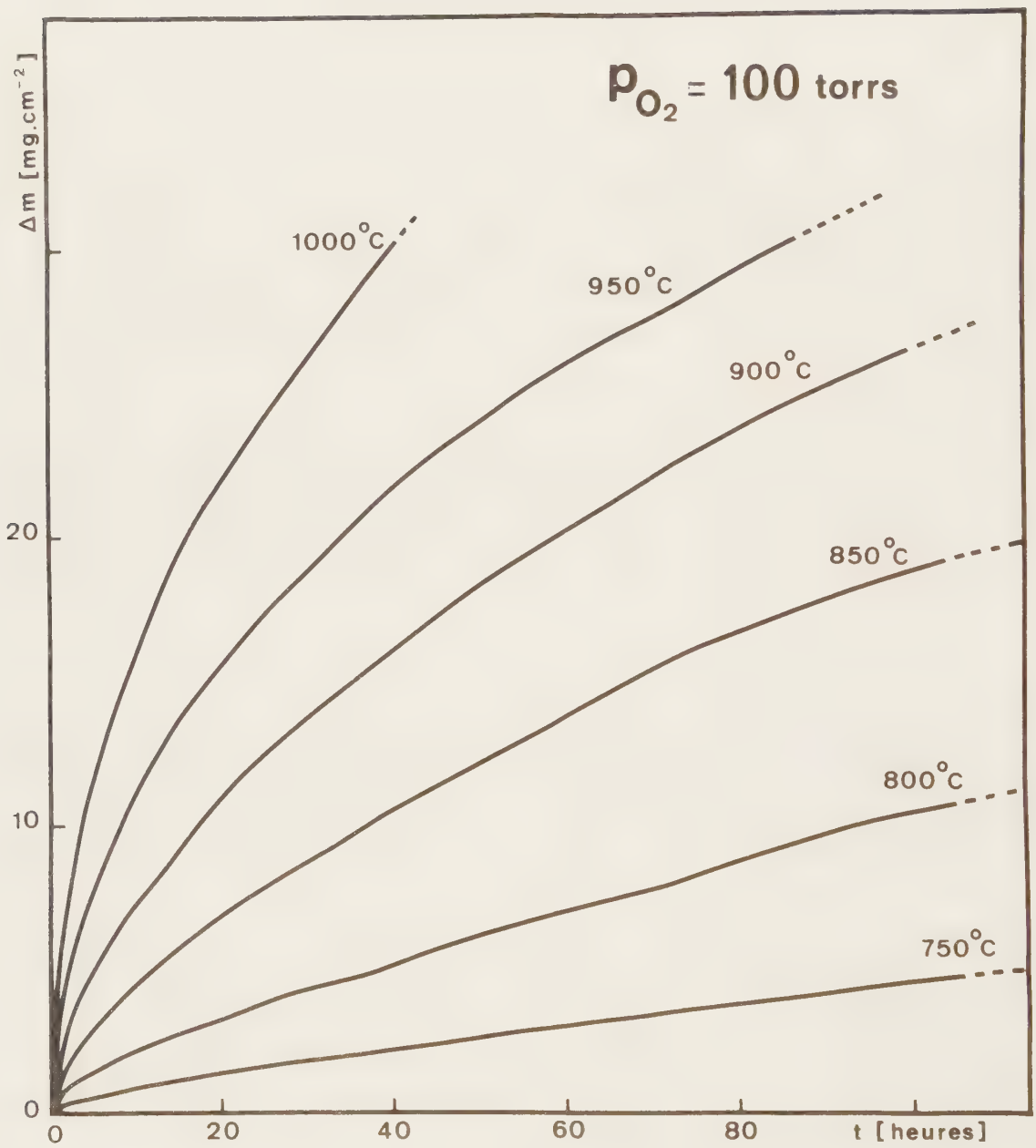


fig. IV-1 Cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V4 par l'oxygène

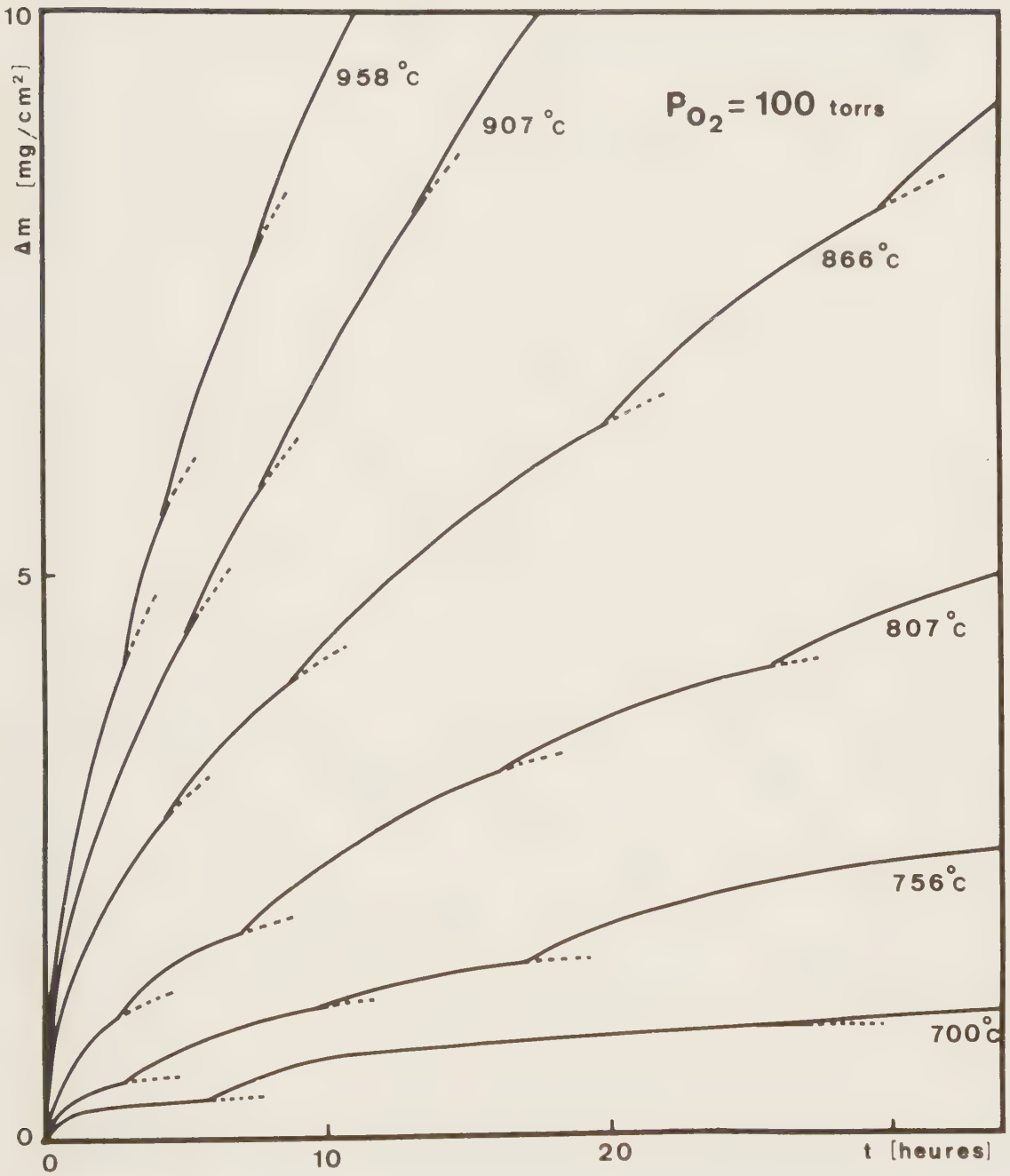


fig. IV-2 Cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V4 par l'oxygène

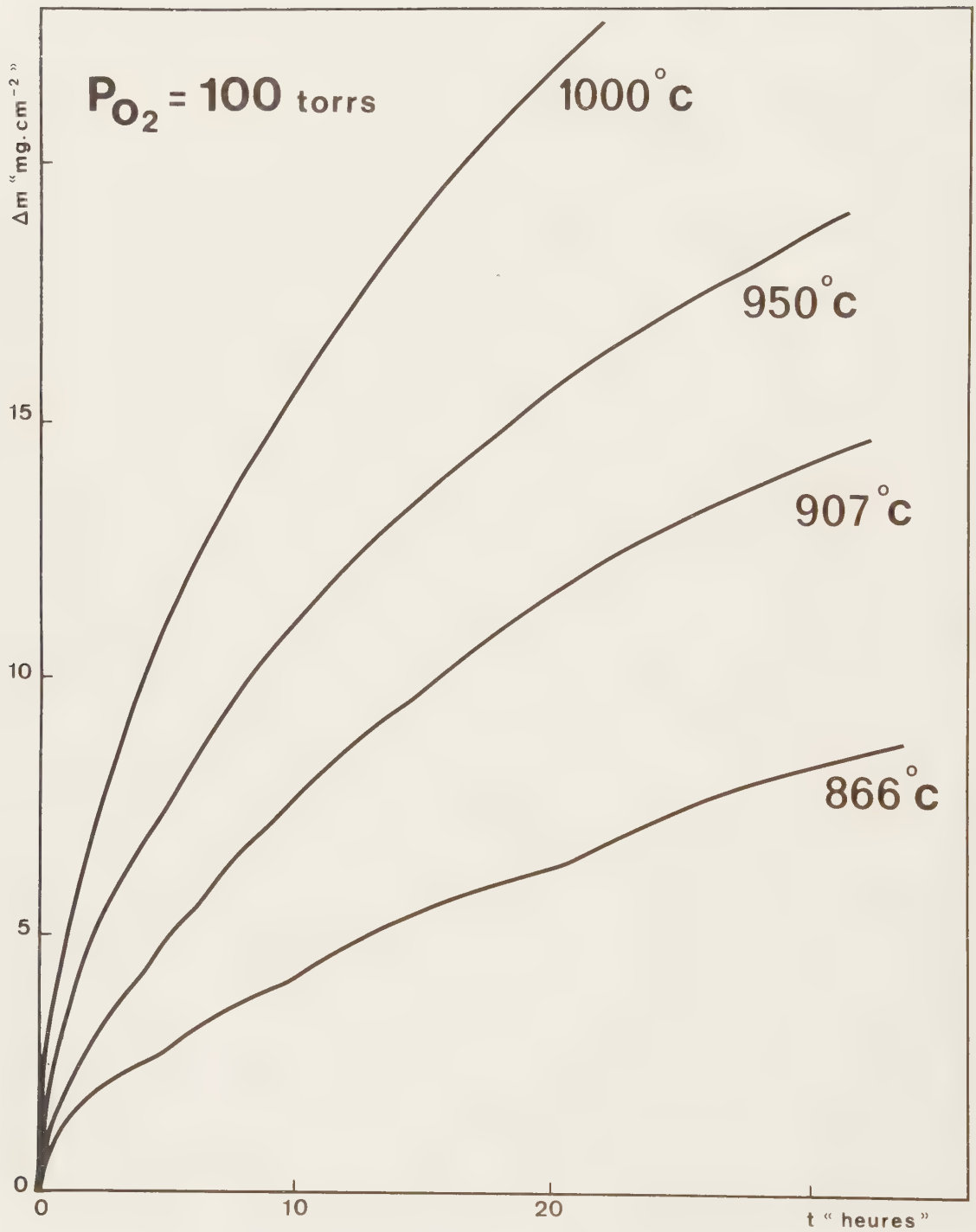


fig.IV-3 Cinètique d'oxydation de l'alliage TA6V4 par l'oxygène

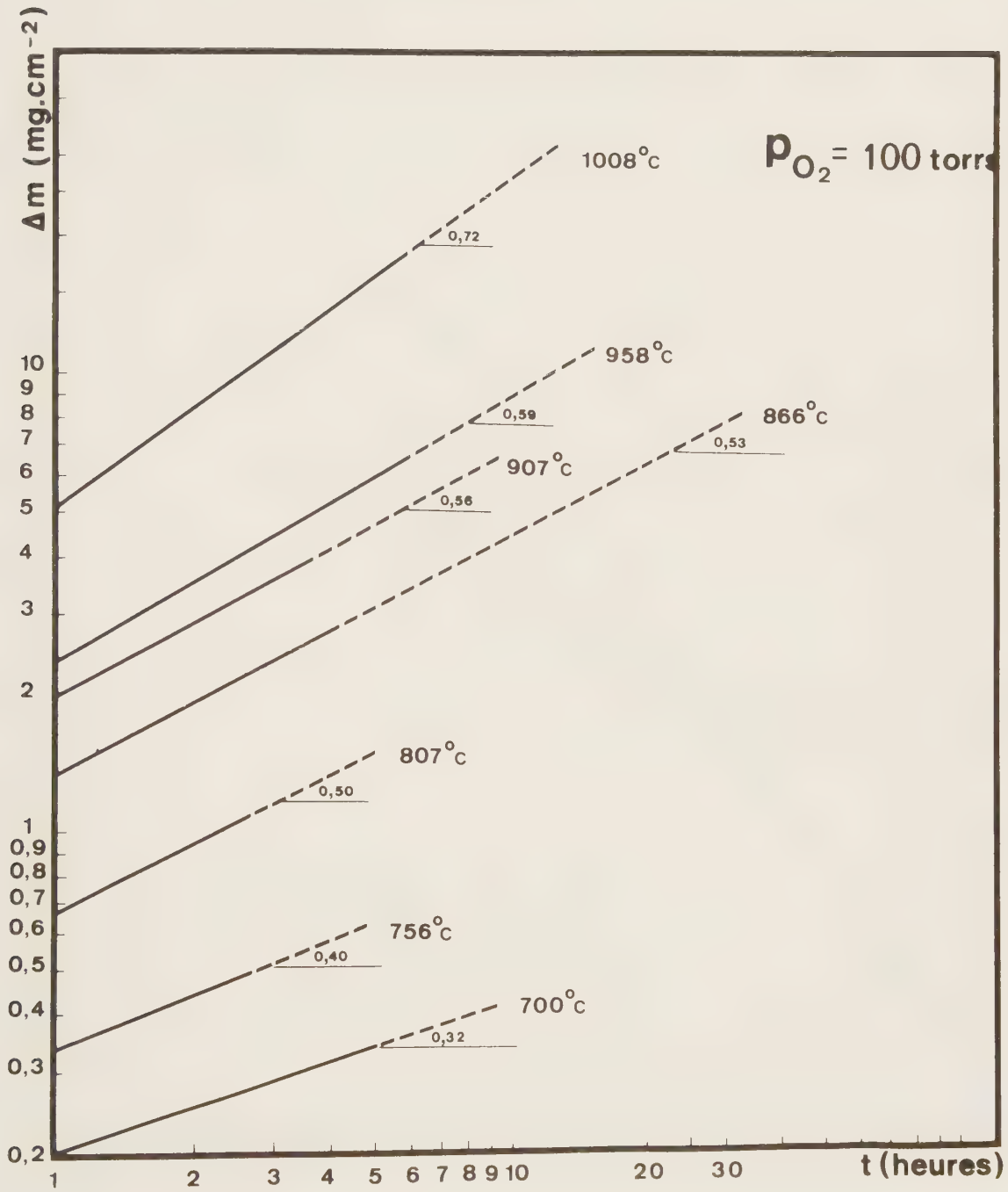


fig.IV-4 Transformées logarithmiques des courbes cinétiques du premier stade de l'oxydation

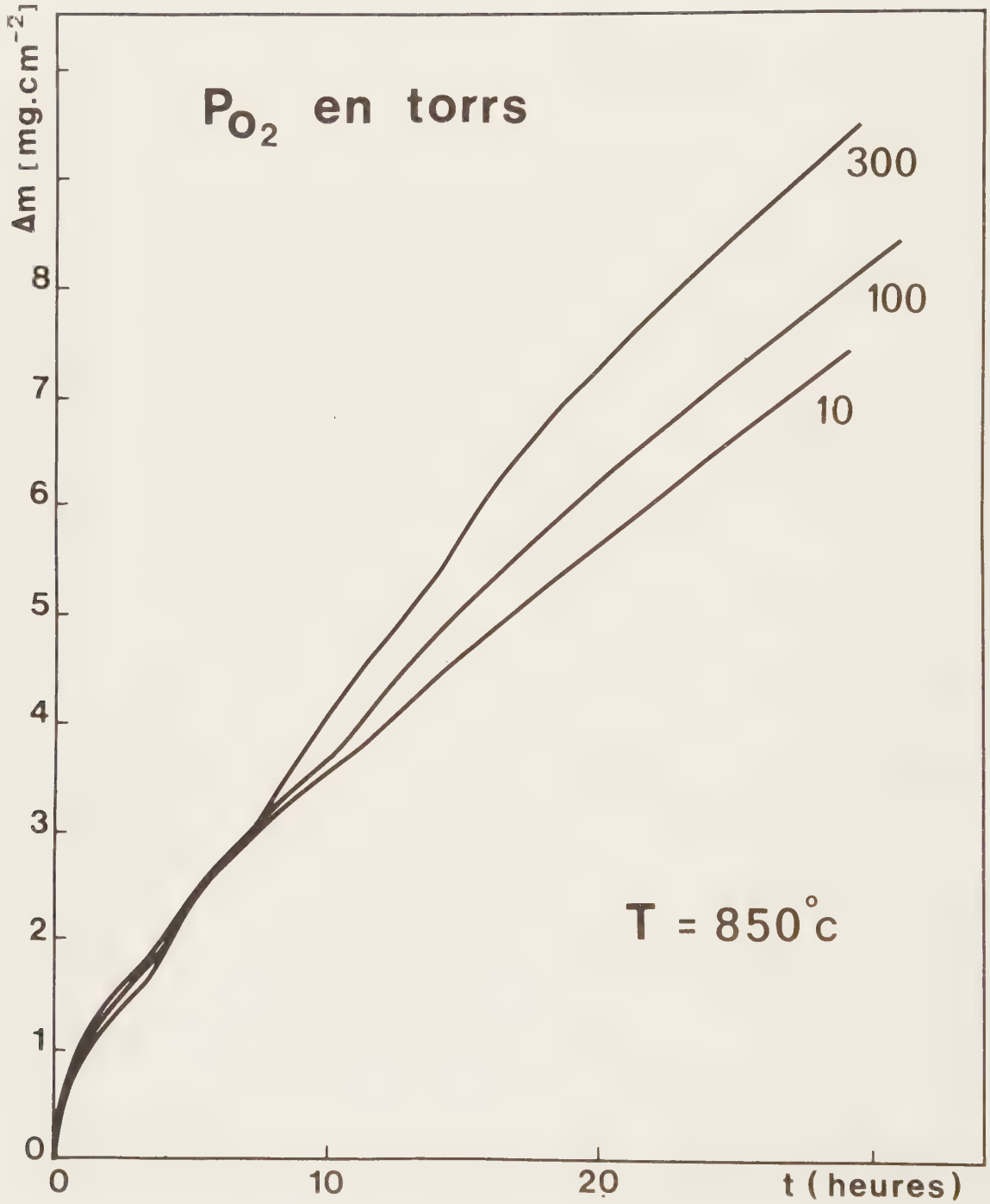


fig. IV-5 Influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V4

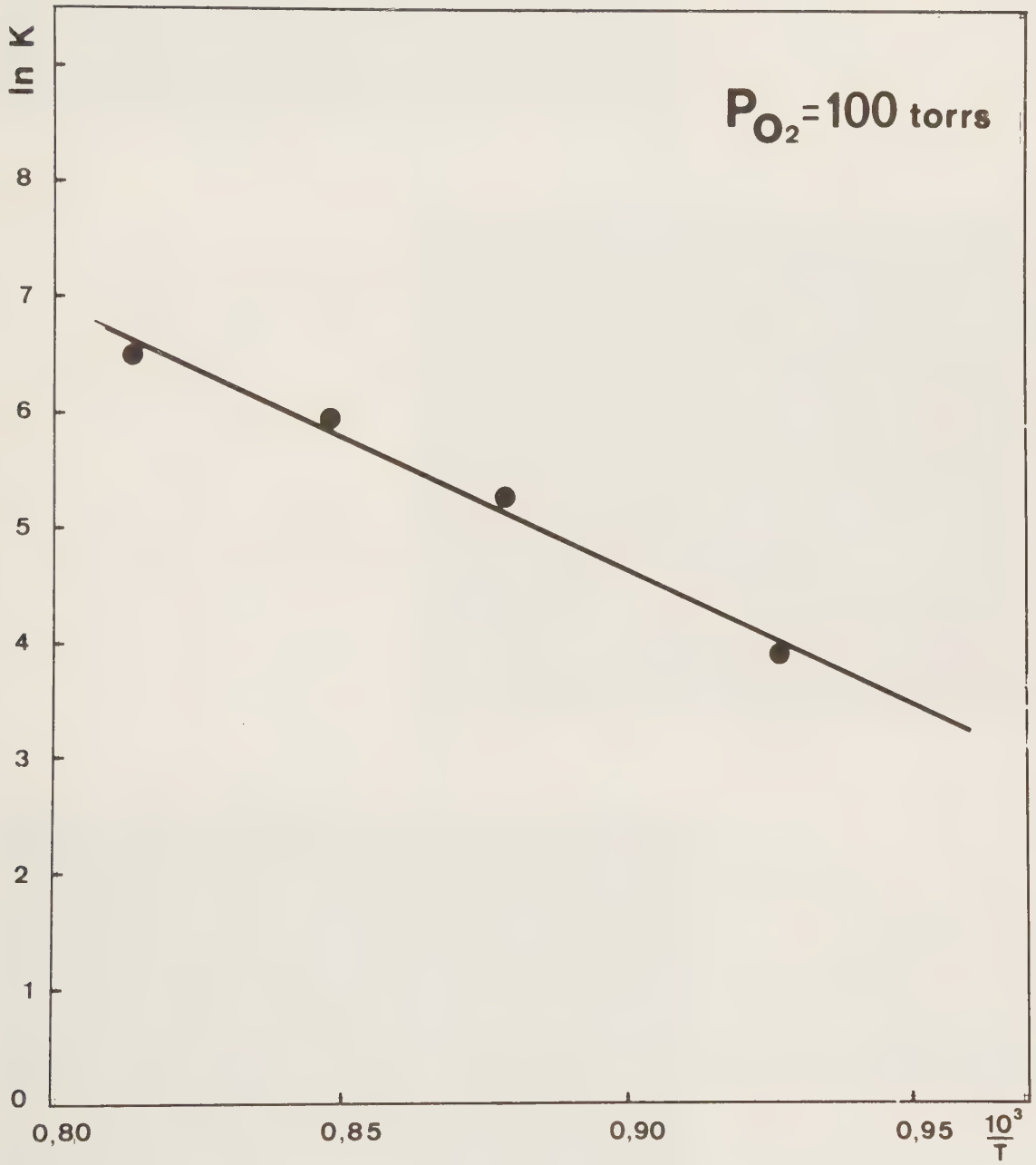


fig.IV-6

I.2. ETUDE DES PRODUITS FORMES

Compte tenu de la diversité des produits susceptibles de se former par oxydation (oxydes de titane, de vanadium, d'aluminium), nous avons été conduits :

- d'une part à identifier ces produits (opération réalisée par examen aux rayons X)

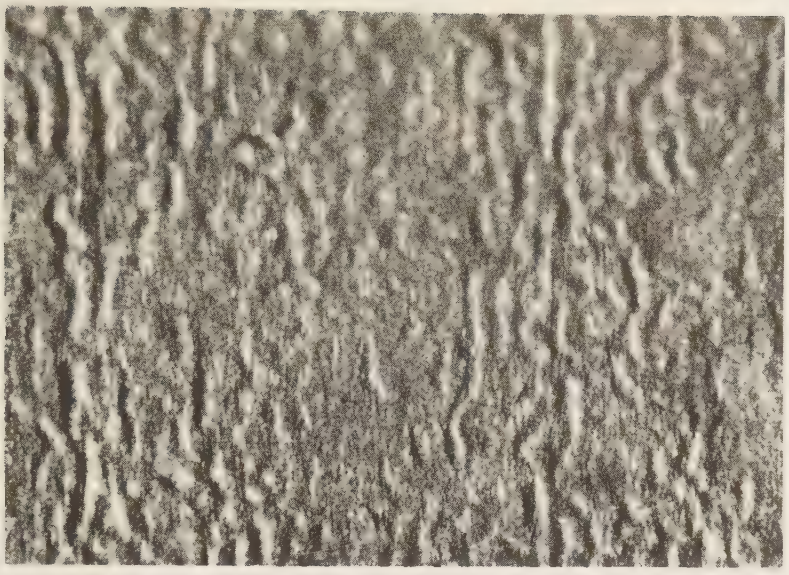
- d'autre part à localiser les différentes phases (opération réalisée par examen micrographique de coupes transversales, complétée par une détermination à la microsonde de la répartition des éléments de l'alliage dans les phases formées au cours de l'oxydation).

De plus, nous avons déterminé par analyse chimique les concentrations globales des différents éléments dans la couche oxydée.

I.2.1. Examen et mesure des surfaces

Après refroidissement, l'échantillon présente en général une surface régulière, légèrement pustulée. (fig. IV.7.) Cependant, dans le cas d'une couche d'épaisseur faible (10 à 20 µ) on observe souvent un écaillement de cette couche au cours du refroidissement. Cet effet est en général attribué aux différentes contraintes qui apparaissent au cours de ce refroidissement. (85 à 88).

La surface réelle de l'oxyde n'est cependant pas mesurable par la méthode B.E.T.



T = 850°C

t = 20h

P = 50 torrs

T = 850°C

t = 10h

P = 100 torrs

T = 1000°C

t = 18h

P = 100 torrs

100 μ

fig. IV-7 Différents états de surface du TA6V4 oxydé

I.2.2. Examen aux rayons X

Quelle que soit l'épaisseur de la couche formée, l'examen de surface aux rayons X a permis d'identifier deux phases ; rutile et Alumine α. Aucun composé du vanadium n'a pu être décelé.

En outre, on constate que le métal sous-jacent a une structure dilatée, ce qui met en évidence une dissolution importante de l'oxygène dans l'alliage.

I.2.3. Analyse chimique

Nous avons procédé à un dosage des éléments de l'alliage dans la couche des oxydes ; ce dosage montre qu'il se produit un enrichissement de la couche des oxydes en Aluminium. (fig. IV.8.)

Métal	concentration dans l'alliage	concentration dans l'oxyde	concentration dans l'oxyde qui correspondrait à une oxydation uniforme des éléments de l'alliage
V_{51}	3,77 %	2,25%	2,25%
Al_{27}	6,00%	3,90%	3,48%

fig. IV-8

Nous avons également tenté de déceler la présence d'oxydes au sein de la phase métallique.

La mise en solution d'un certain nombre d'échantillons oxydés débarrassés mécaniquement de leur pellicule d'oxyde n'a pas permis de mettre en évidence une oxydation interne.

I.2.4. *Examen micrographique de coupes transversales*

L'effet des contraintes qui apparaissent au cours du refroidissement peut également être mis en évidence sur les micrographies de sections d'échantillons enrobés et polis où le vide observé entre le métal et la couche des oxydes résulte d'un décollement de cette couche lors du refroidissement (fig. IV.9)

L'examen de cette couche permet de constater l'existence d'une stratification comparable à la "structure lamellaire" observée dans les couches de rutile formées sur le titane pur. (89-90). Les arrachements métalliques au niveau de la surface du métal résultent d'un effrittement de celui-ci au cours du polissage (le métal étant fragilisé par la dissolution de l'oxygène).

I.2.5. *Examen à la microsonde de CASTAING*

L'examen de coupes transversales à la microsonde de CASTAING nous a permis d'obtenir des images électroniques dont le contraste est fonction de la densité locale de l'alliage, des images "X" donnant la répartition géographique d'un élément ainsi que des profils de concentration simultanés pour les différents éléments.

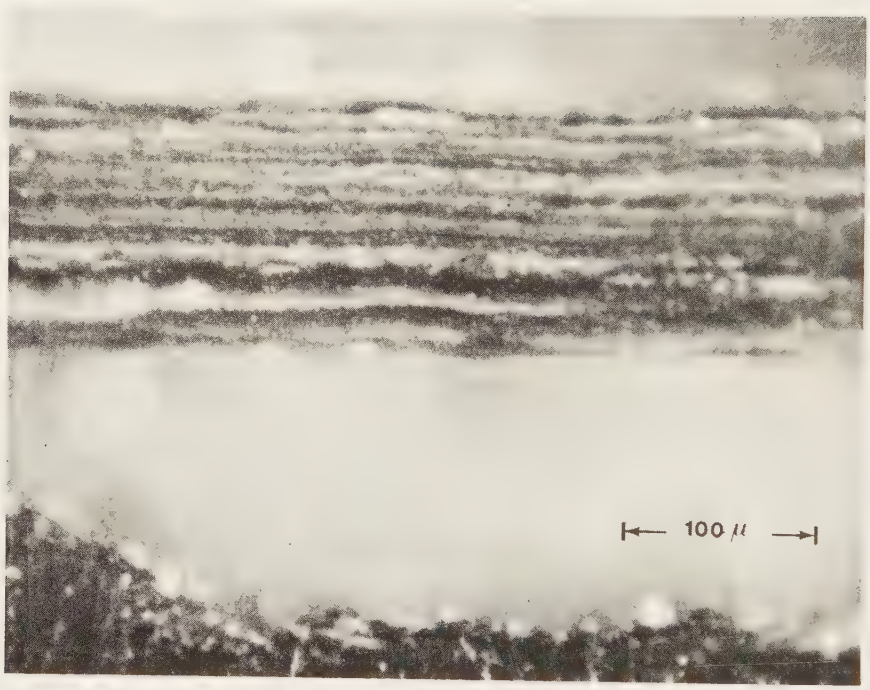


fig. IV- 9 Echantillon de TA6V4 oxydé pendant 100h à 950 °C (micrographie)

Cet examen montre : (fig. IV.10. par exemple)

1°) que l'aluminium est réparti en sous-couches bien distinctes. Cependant, il est important de noter que ces sous-couches ne coïncident pas toujours exactement avec les avec les strates observées par micrographie, le nombre de "strates" étant nettement supérieur au nombre de sous-couches d'Alumine.

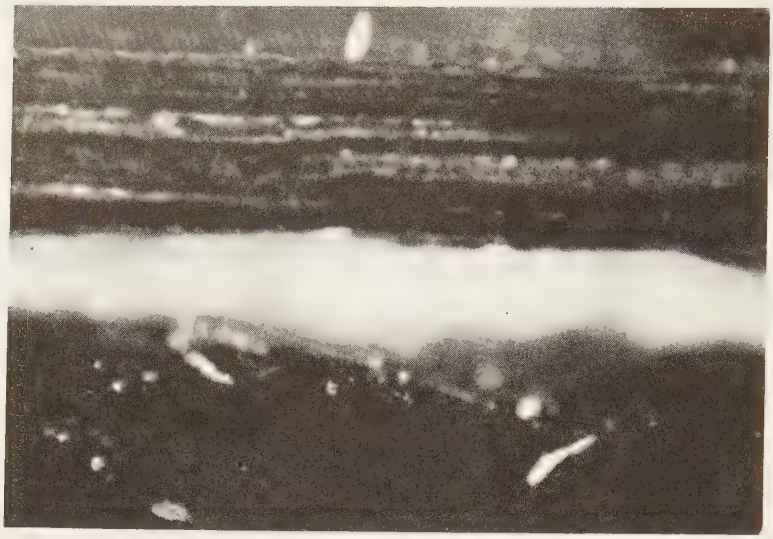
2°) que le vanadium est uniformément réparti dans TiO_2. Par conséquent, compte tenu des résultats déjà obtenus par l'examen aux rayons X, on peut penser que le vanadium se trouve en solution dans TiO_2, les atomes de vanadium se substituant à certains atomes de titane. VO_2 et TiO_2 ont en effet des structures "rutile" identiques et des paramètres de maille voisins. De nombreux travaux confirment cette hypothèse, notamment des mesures de résonnance paramagnétique électronique sur du rutile contenant du vanadium en faible quantité (91-92).

3°) que dans tous les cas une couche d'alumine est localisée à l'interface externe. Ce résultat est d'ailleurs clairement mis en évidence par l'examen de profils de concentration (fig. IV.11. et IV.12.). On observera en outre sur ces profils :

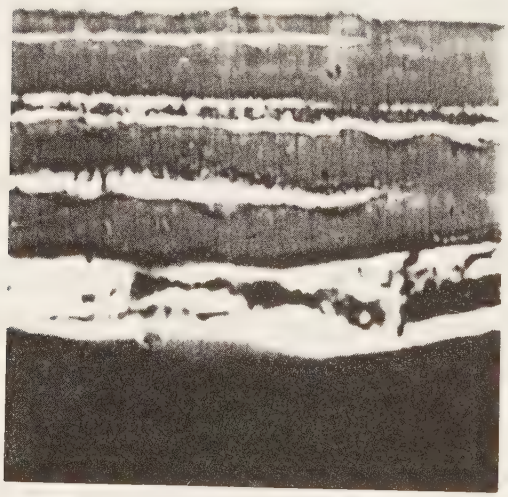
a - l'absence de gradient d'Aluminium dans l'alliage

b - la répartition hétérogène du vanadium entre les grains α et β de l'alliage.

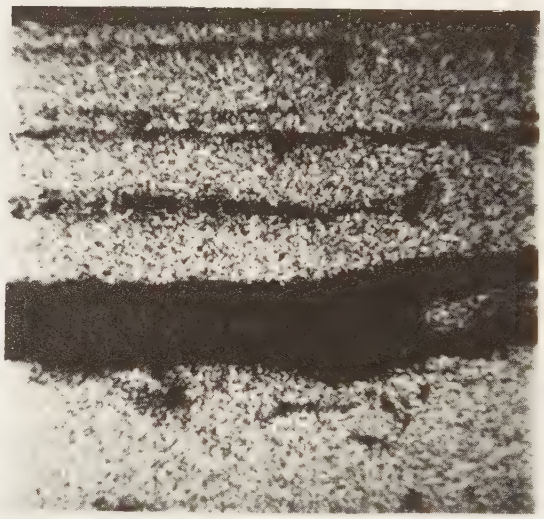
Notons qu'entre la couche des oxydes et la phase métallique il existe une zone pertubée par effrittement au cours du polissage. Les profils de concentration observés dans cette zone ne sont pas significatifs.



— Micrographie

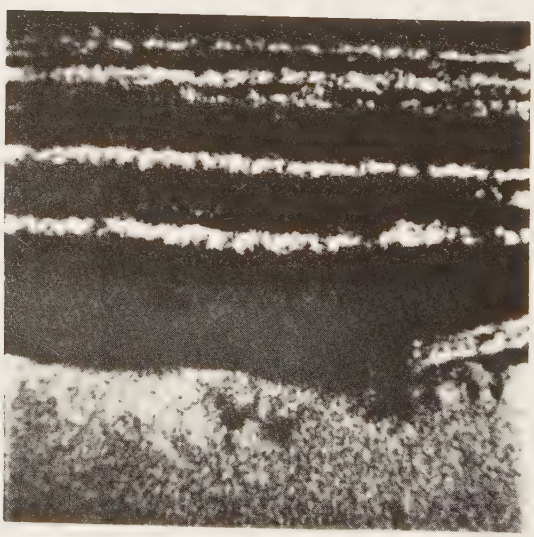


— Image électronique



— Image du titane

— Image du vanadium



— Image de l'aluminium

fig. IV - 10 Echantillon de TA6 V4 oxydé pendant 100h à 900°C.
(coupe transversale)

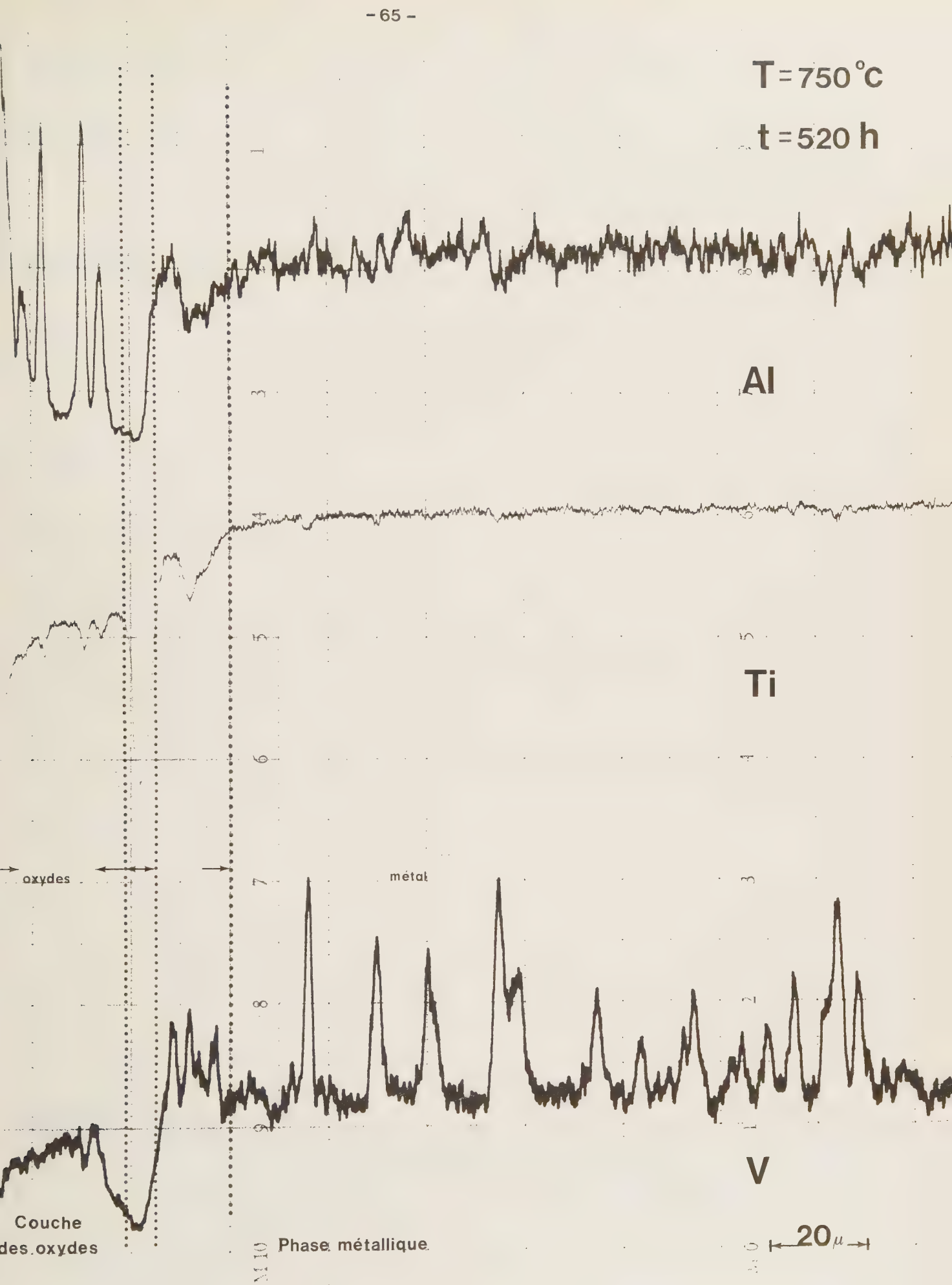


fig.IV-11 Profils de concentrations

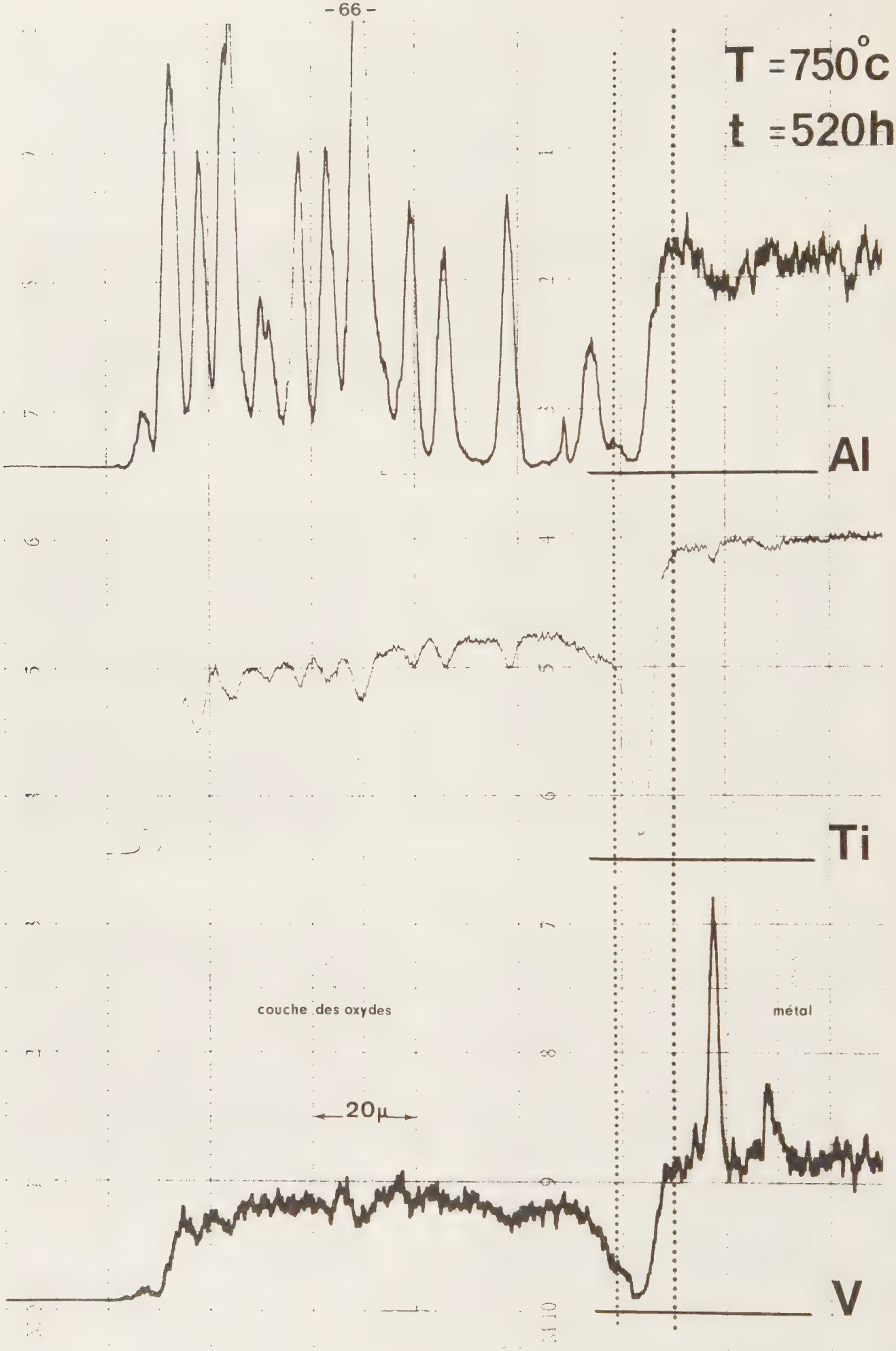


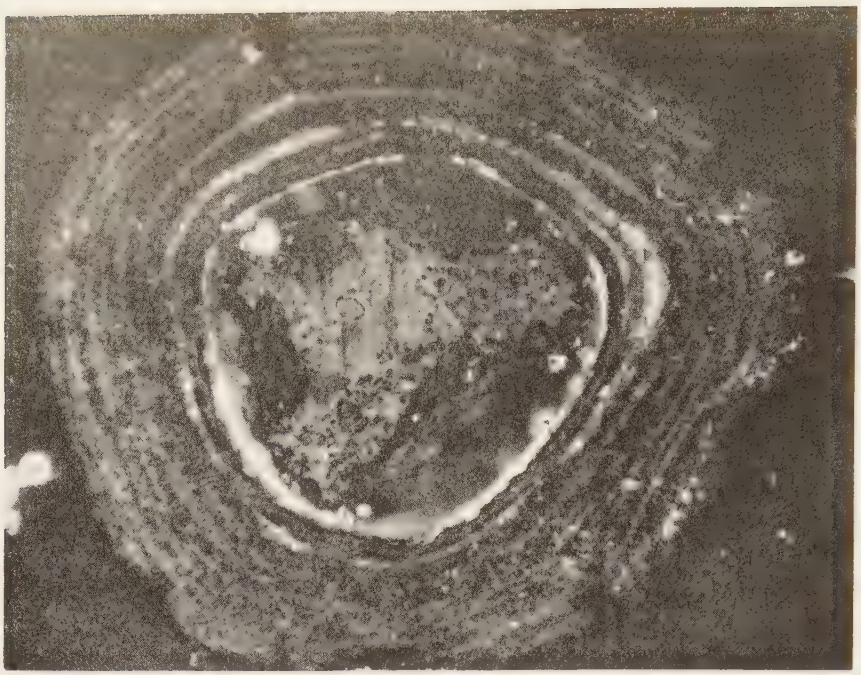
fig. IV-12 Profils de concentrations

I.3. ETUDE DE L'EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DES COUCHES D'OXYDES EN FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons étudié l'évolution de la morphologie de la couche des oxydes en fonction de la forme de l'échantillon, de la température et du degré d'avancement.

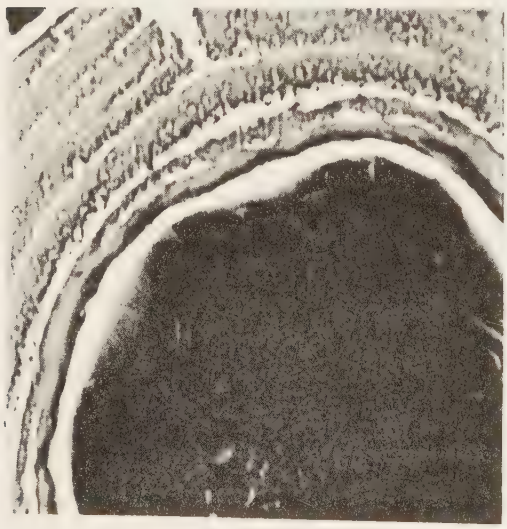
I.3.1. Influence de la forme de l'échantillon

Afin de pouvoir écarter de l'interprétation des phénomènes toute influence d'une orientation préférentielle de l'échantillon, nous avons été amenés à examiner la morphologie des couches formées sur des échantillons cylindriques usinés dans le même matériau que les plaquettes décrites précèdemment. L'oxydation d'un échantillon cylindrique (ø 600 µ) à 800°C montre (fig. IV.13) que la forme de cet échantillon n'affecte pas la morphologie de la couche des oxydes.

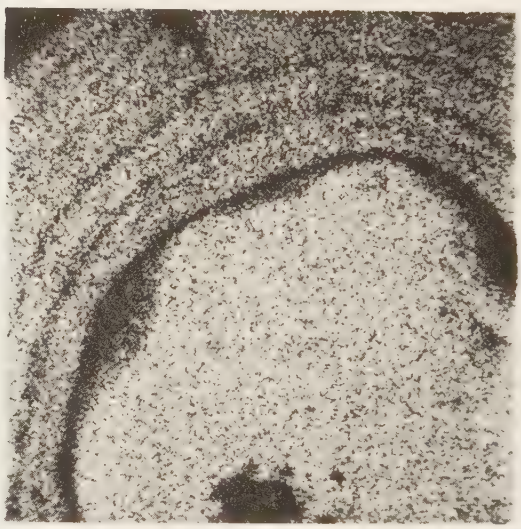


— Micrographie

|←100 μ→|

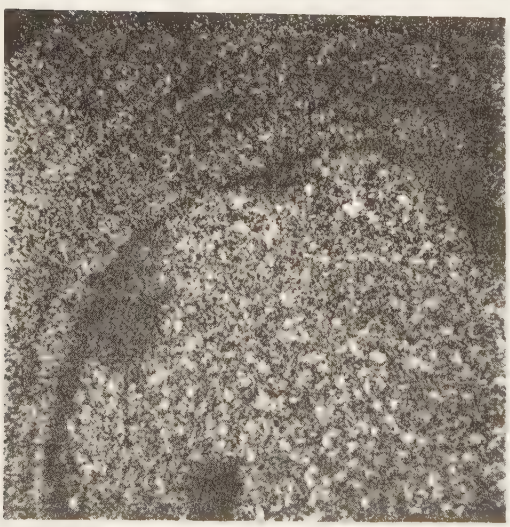


— Image électronique

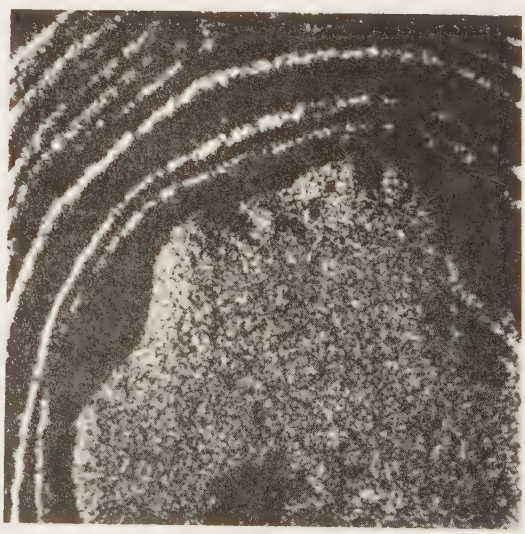


— Image du titane

|←100 μ→|



— Image du vanadium

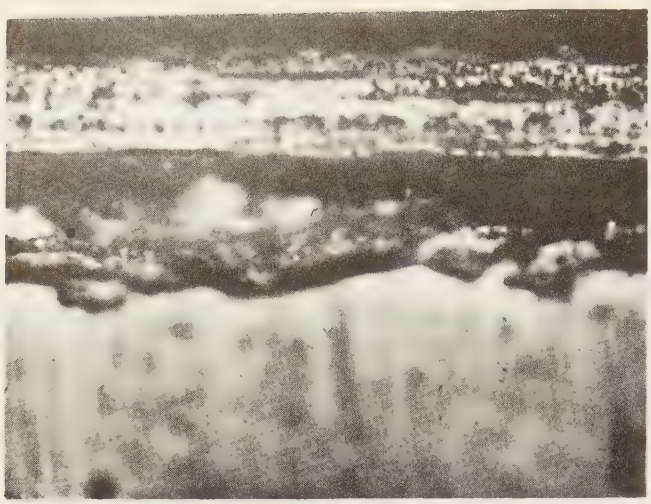


— Image de l'aluminium

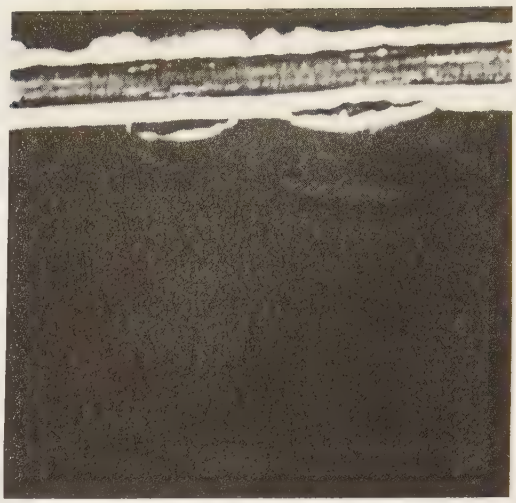
fig. IV-13 Cylindre de TA6V4 (ø600 μ) oxydé pendant 450 h à 800°C.

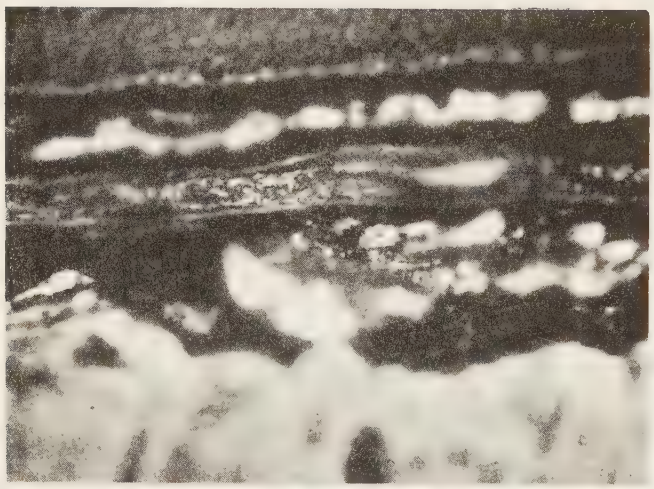
I.3.2. *Influence de la température*

Cette étude a été ralisée pour différents degrés d'avancements (de 5 $mg.cm^{-2}$ à 25 $mg.cm^{-2}$) pour des températures comprises entre 700°C et 1000°C. Sur les figures IV.14, IV.15 et IV.16, nous avons, pour trois températures différentes et pour des prises de masse de 4,5 $mg.cm^{-2}$, 15,5 $mg.cm^{-2}$ et 26 $mg.cm^{-2}$, juxtaposé, pour une même coupe transversale, une micrographie, une image électronique et les images "X" du titane et de l'aluminium. L'examen de ces figures montre que la stratification de la couche, quelle que soit son épaisseur est très accusée à basse température (750°C) et s'estompe au fur et à mesure que la température augmente. Parallèlement, nous constatons une décroissance du nombre des sous-couches d'alumine. Ainsi, à partir de 950°C, nous observons la disparition quasi-totale des strates ainsi qu'une coalescence de l'alumine qui se rassemble au voisinage de l'interface externe.

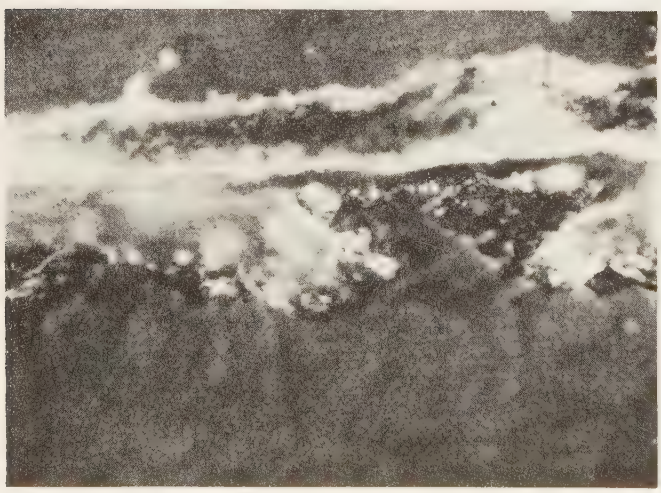


T= 800°C

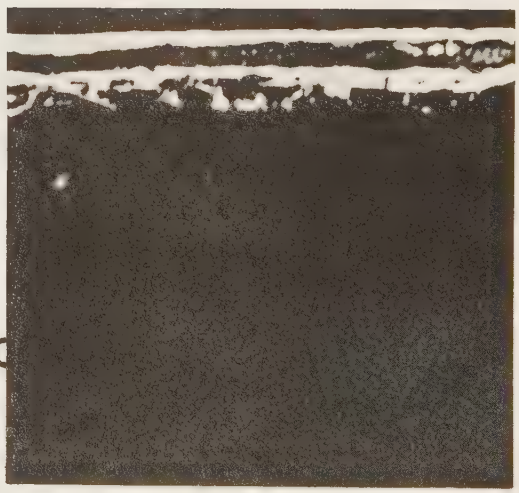




T= 900°C



T= 1000°C



_ Micrographies

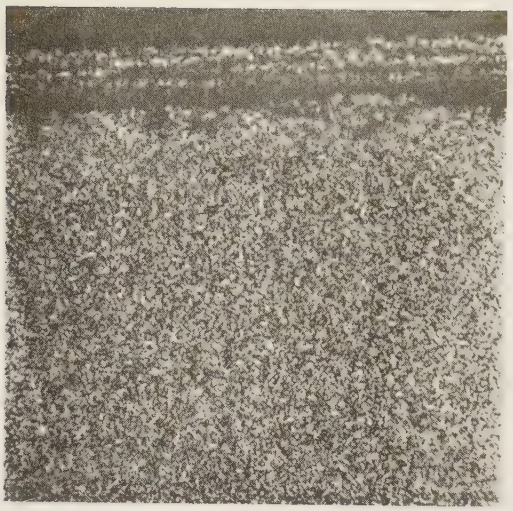
__ Images électroniques

fig. IV-14

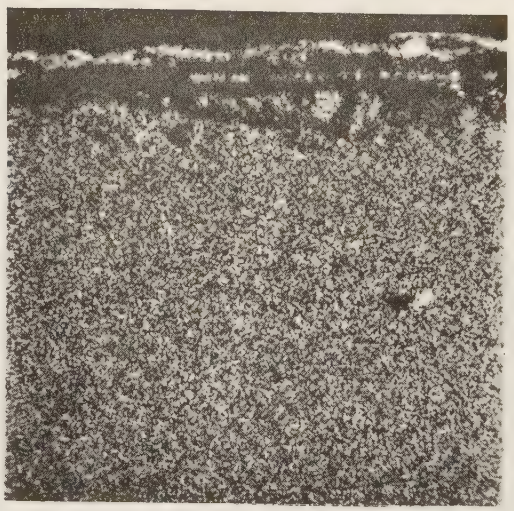
P_{O_2} = 100 torrs

Coupes transversales des couches formées sur des échantillons

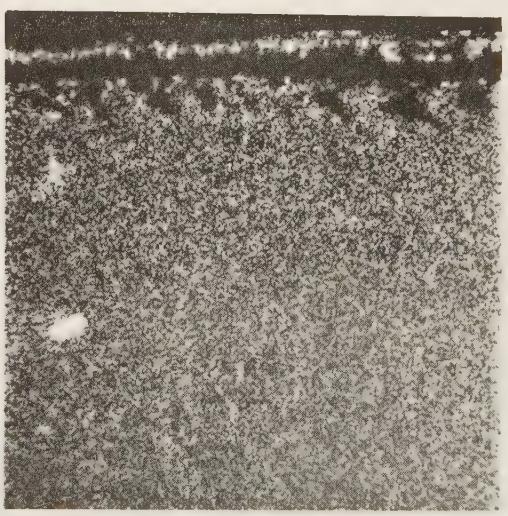
T = 800°C



T = 900°C



T = 1000°C



— Images du titane

— Images de l'aluminium

$\Delta m = 4{,}5\ mg.cm^{-2}$

|← 100 µ →|

oxydés jusqu'a une même prise de masse

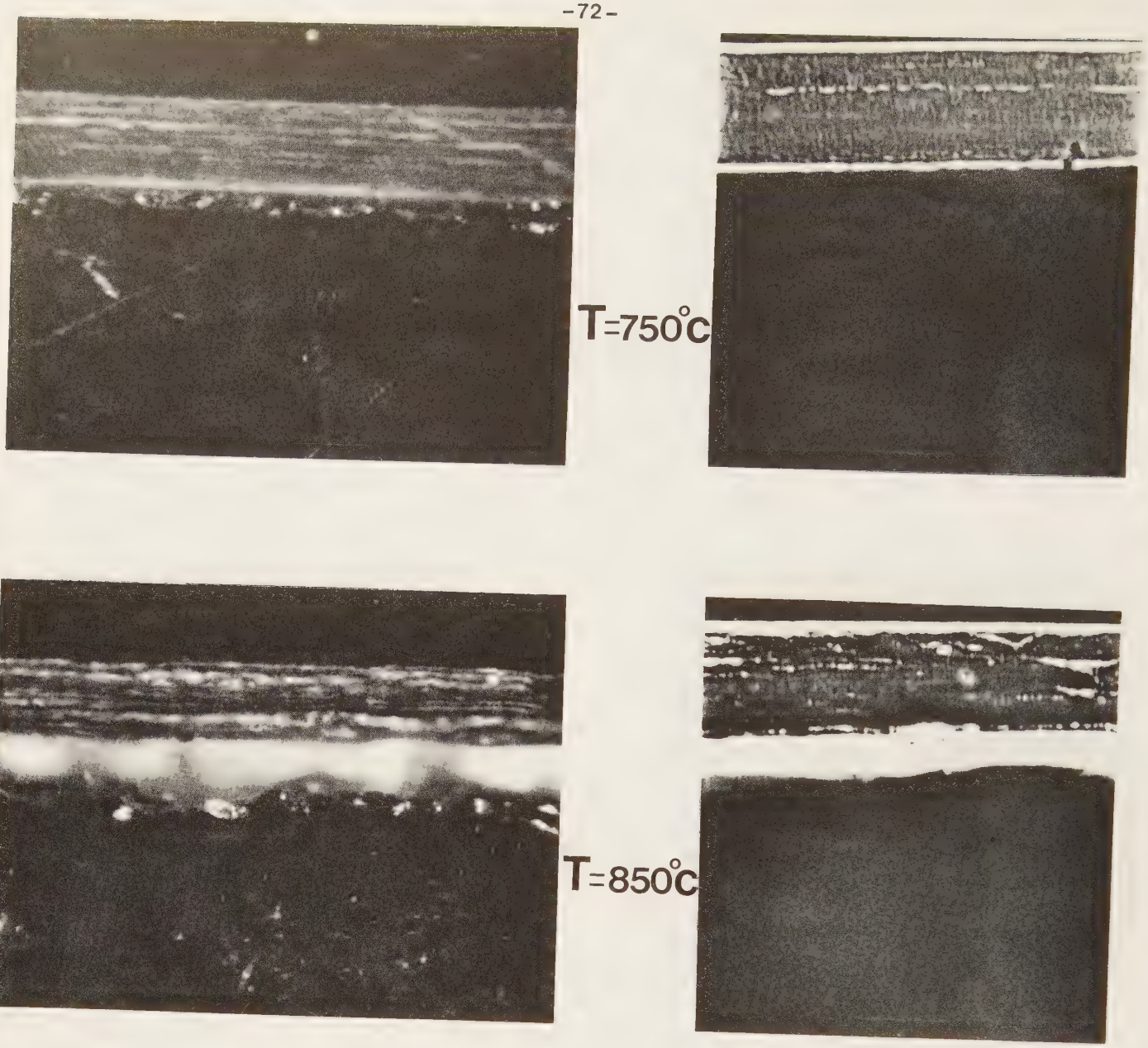
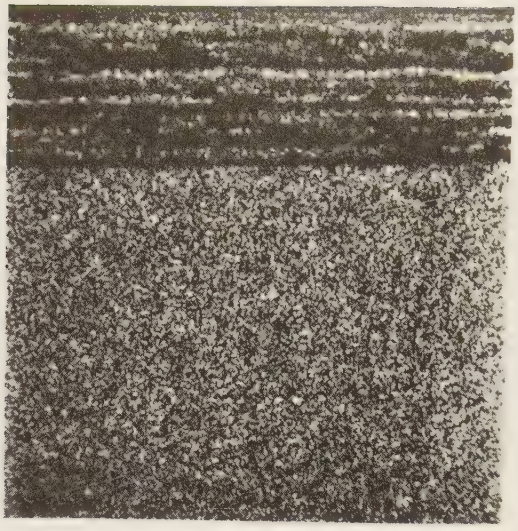


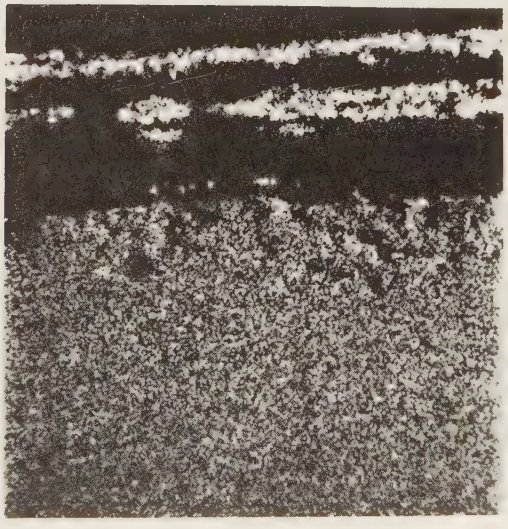
fig. IV-15 $P_{O_2} = 100$ torrs

T=750°C



T=850°C

T=950°C

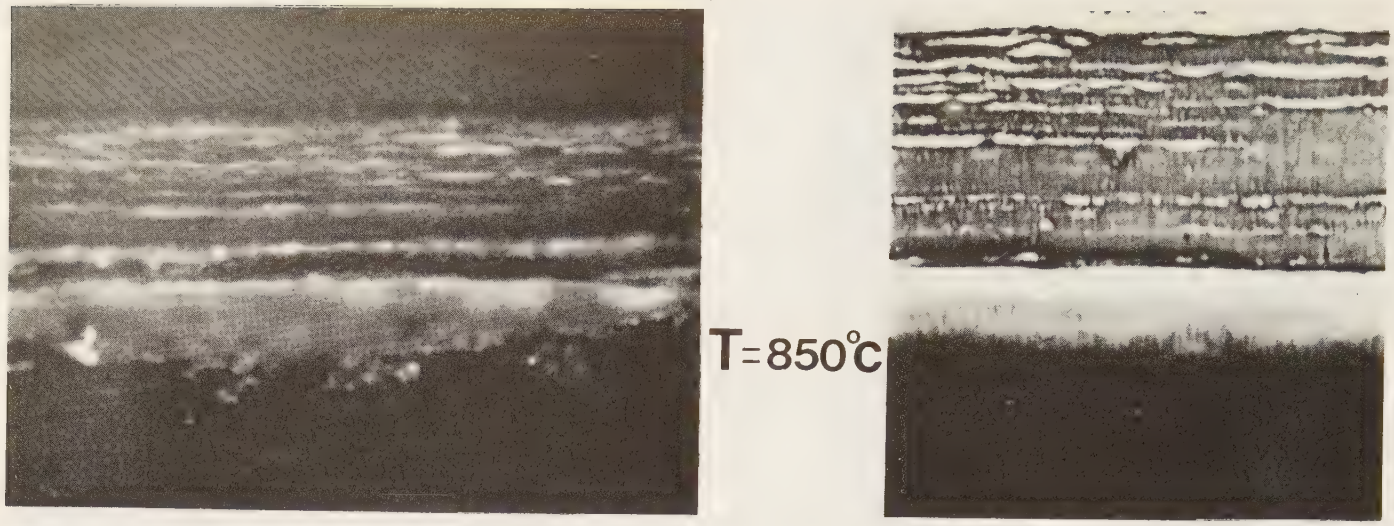


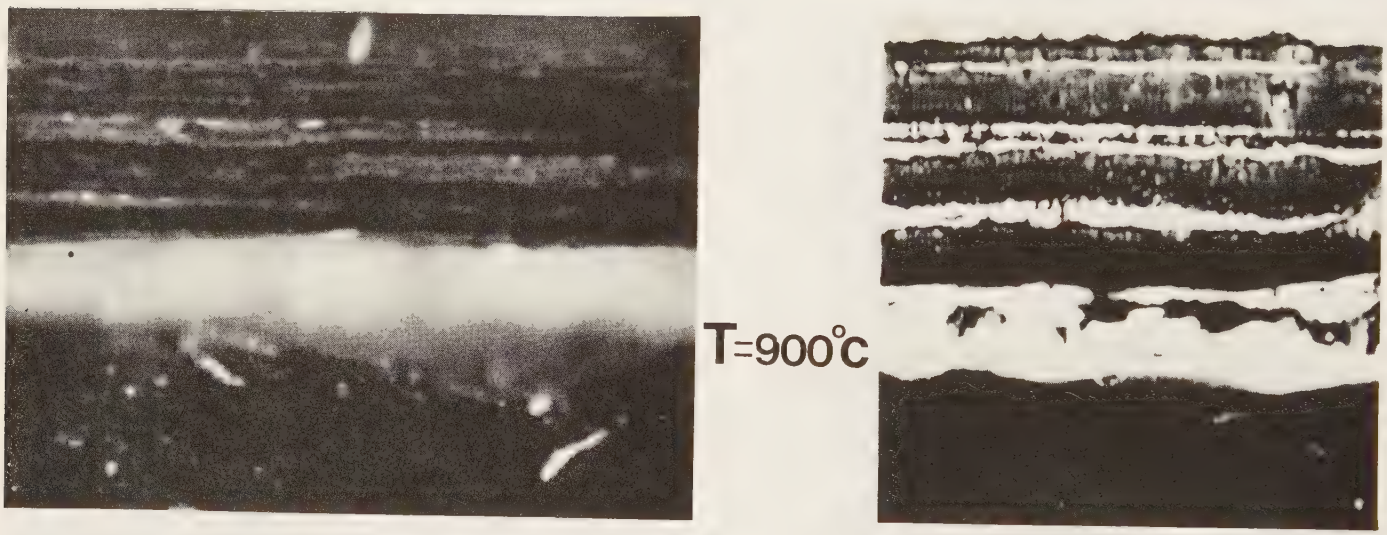
— Images du titane

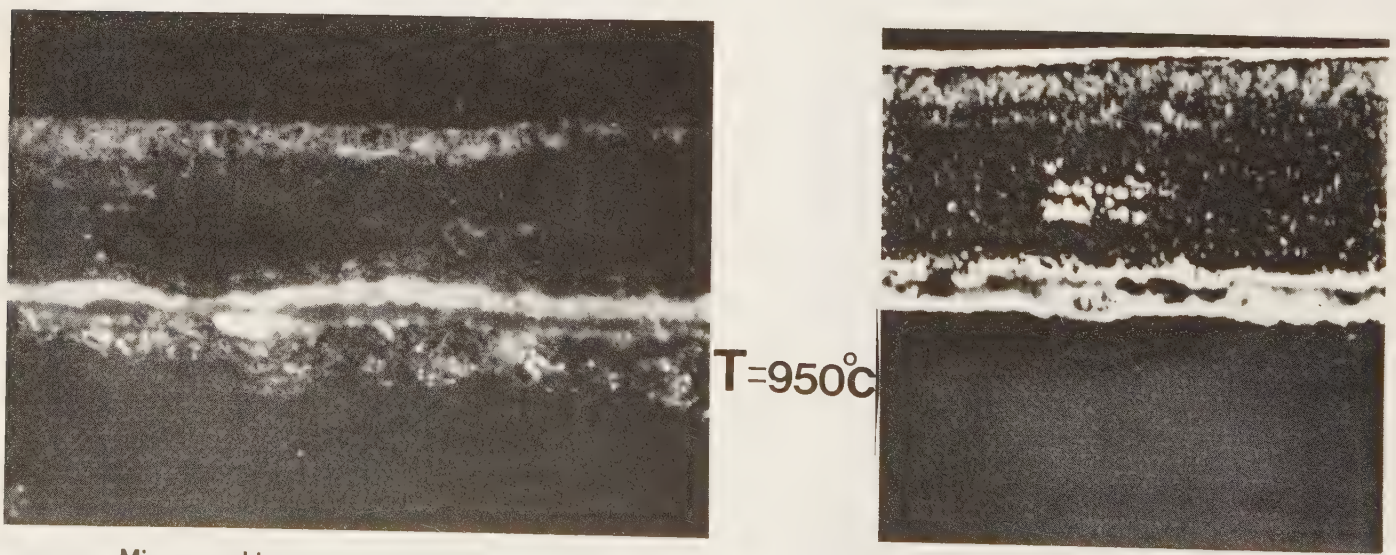
— Images de l'aluminium

$\Delta m = 15{,}5\ mg.cm^{-2}$

100 μ







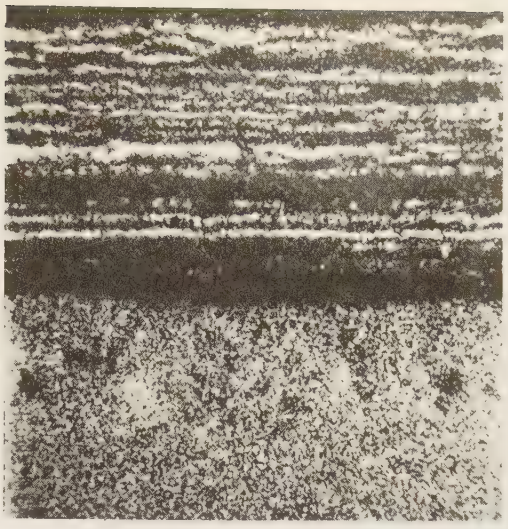
— Micrographies

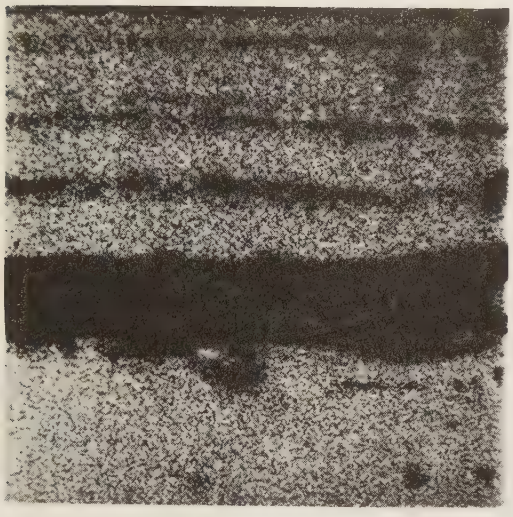
— Images électroniques

fig. IV-16

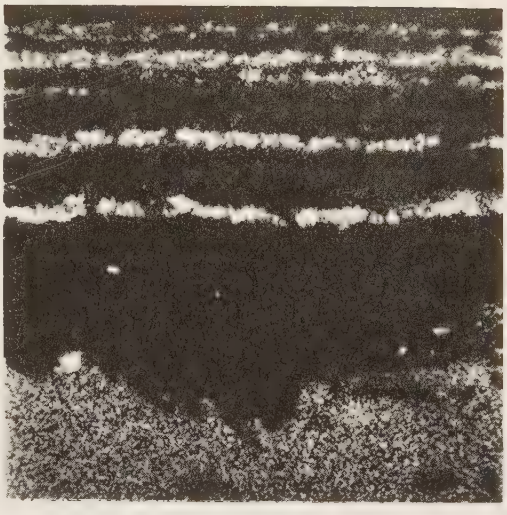
P_{O_2}=100 torrs

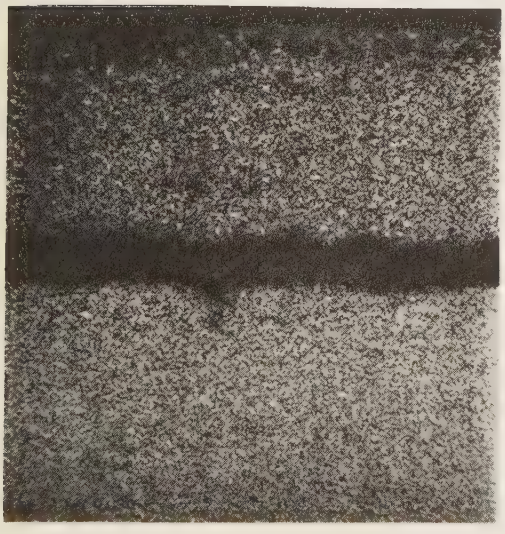
T=850°c



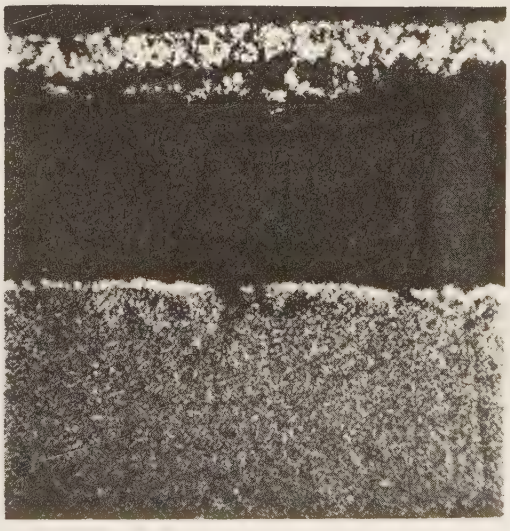


T=900°c





T=950°c



_ Images du titane

_ Images de l'aluminium

$\Delta m = 26\ mg.cm^{-2}$

100 μ

I.3.3. *Influence du degré d'avancement*

Cette étude a été réalisée dans le domaine de température 700-1000°C.

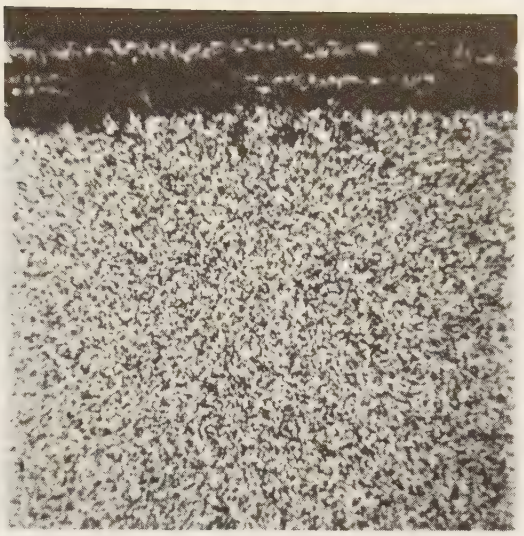
Aux températures où nous observons l'existence de plusieurs sous-couches d'alumine ($\theta < 850°C$), nous notons que leur nombre croit avec l'épaisseur globale de la couche. Cette observation n'est évidemment pas valable aux hautes températures ($\theta > 900°C$) pour lesquelles on constate une tendance à la coalescence. (fig. IV.17 à IV. 19).

Notons que l'épaisseur de la couche n'est pas proportionnelle à la prise de masse, surtout au début de l'oxydation où une partie importante de l'oxygène se dissout dans le réseau métallique comme le montrent les figures précédentes.

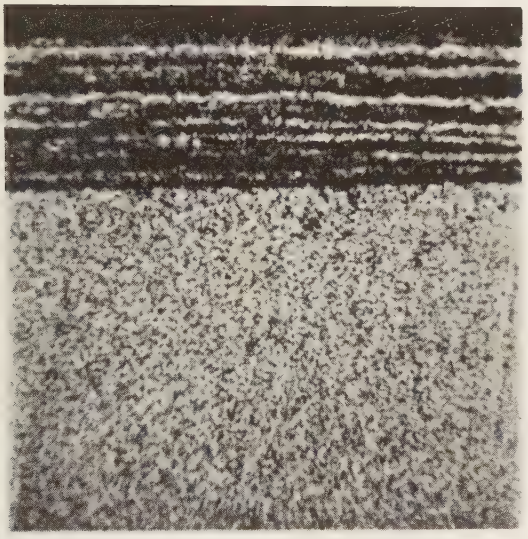
En outre, nous avons totalement oxydé un échantillon cylindrique (ø 700 µ) ($\theta = 950°C$). Après oxydation, cet échantillon ne présente aucun vide axial, ce qui semble exclure pratiquement toute diffusion métallique au cours de l'oxydation (fig. IV. 20). Notons toutefois qu'il est possible de déceler une cassure ou un effritement de la couche entre une zone externe où l'oxyde est brun et une zone interne où l'oxyde est blanc.

Remarquons également, comme l'on pouvait s'y attendre que l'aluminium est intégralement localisé au voisinage de l'interface externe ($\theta = 950°C$).

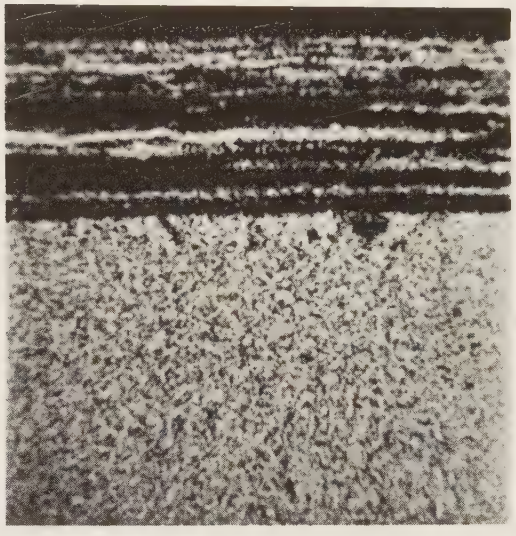
$\Delta m = 5 mg.cm^{-2}$



$\Delta m = 7{,}5 mg.cm^{-2}$



$\Delta m = 16 mg.cm^{-2}$

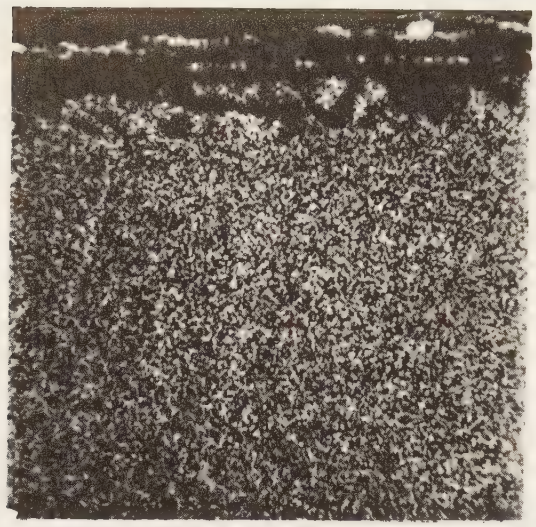


$\Delta m = 22\ mg.cm^{-2}$

100 μ

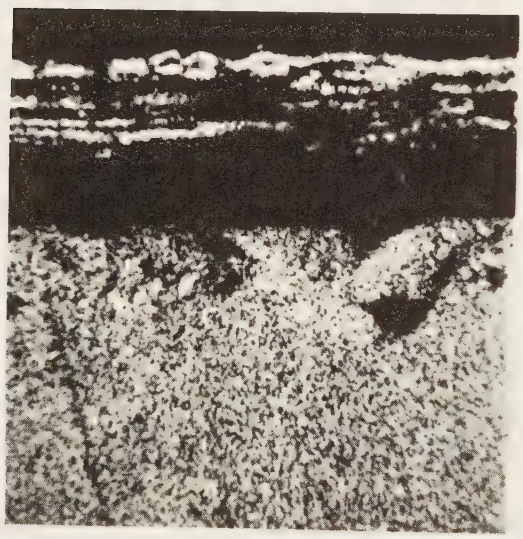
$T = 750^{\circ}c$ $P_{O_2} = 100$ torrs

fig.IV-17 Images X de l'aluminium à différents degrés d'avancement



$\Delta m = 5 mg.cm^{-2}$

$\Delta m = 8 mg.cm^{-2}$



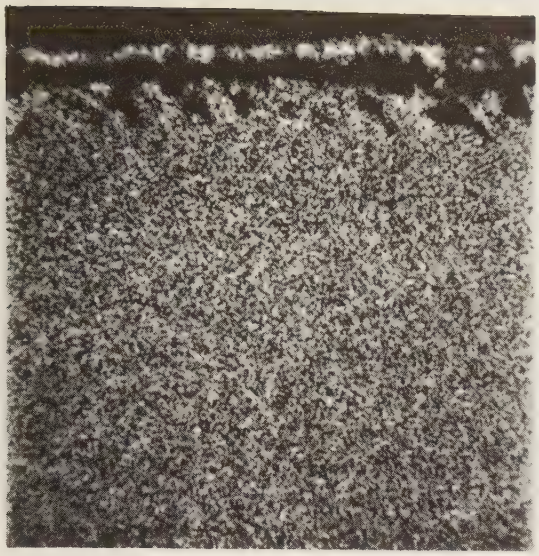
$\Delta m = 15 mg.cm^{-2}$

$\Delta m = 20 mg.cm^{-2}$

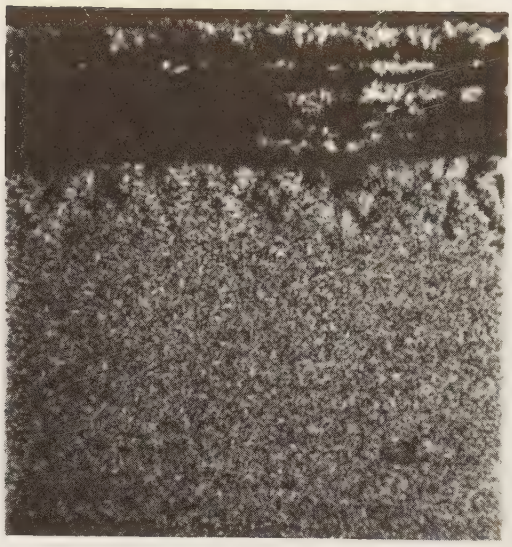
⟵ 100 μ ⟶

$T = 900^{\circ}c$ $P_{O_2} = 100 torrs$

fig.IV-18 Images X de l'aluminium à différents degrés d'avancement

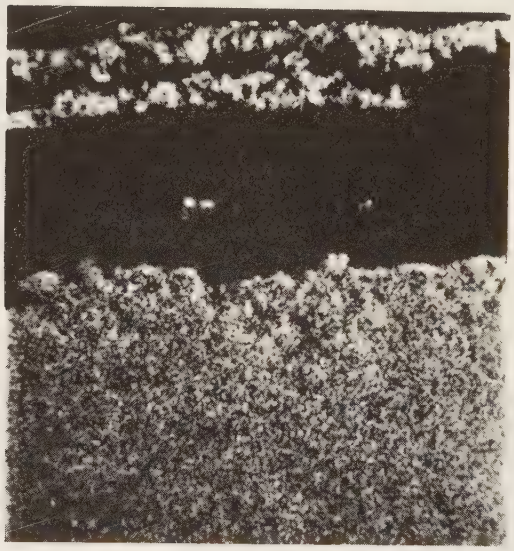


$\Delta m = 4{,}5\ mg.cm^{-2}$



$\Delta m = 8\ mg.cm^{-2}$

$\Delta m = 14{,}5\ mg.cm^{-2}$

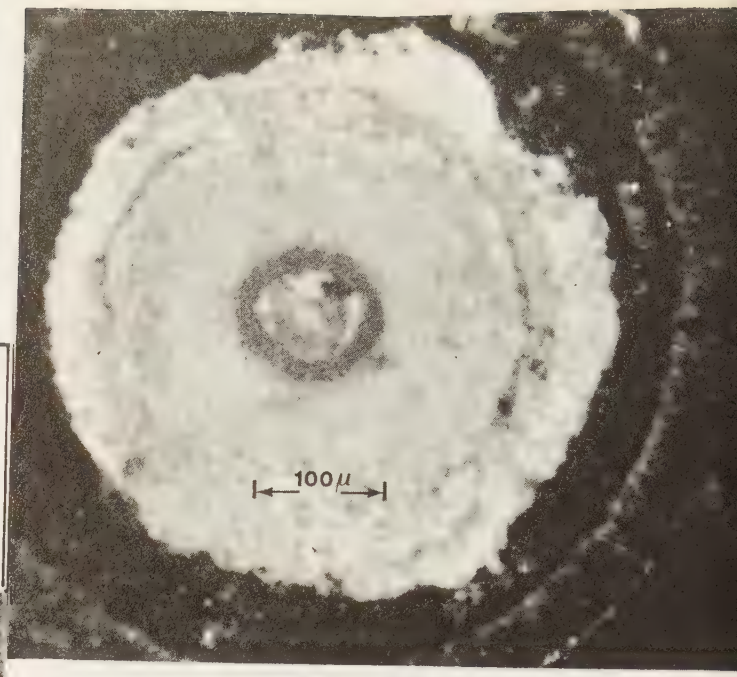


$\Delta m = 20{,}5\ mg.cm^{-2}$

⟵100 μ⟶

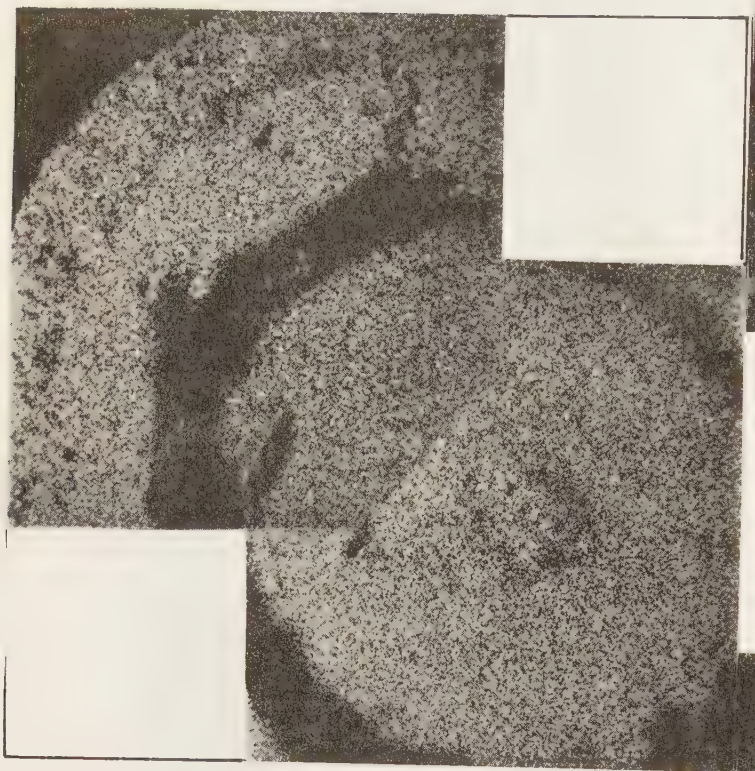
$T = 1000^{\circ}c$ $P_{O_2} = 100$ torrs

fig. IV-19 Images X de l'aluminium à différents degrés d'avancement

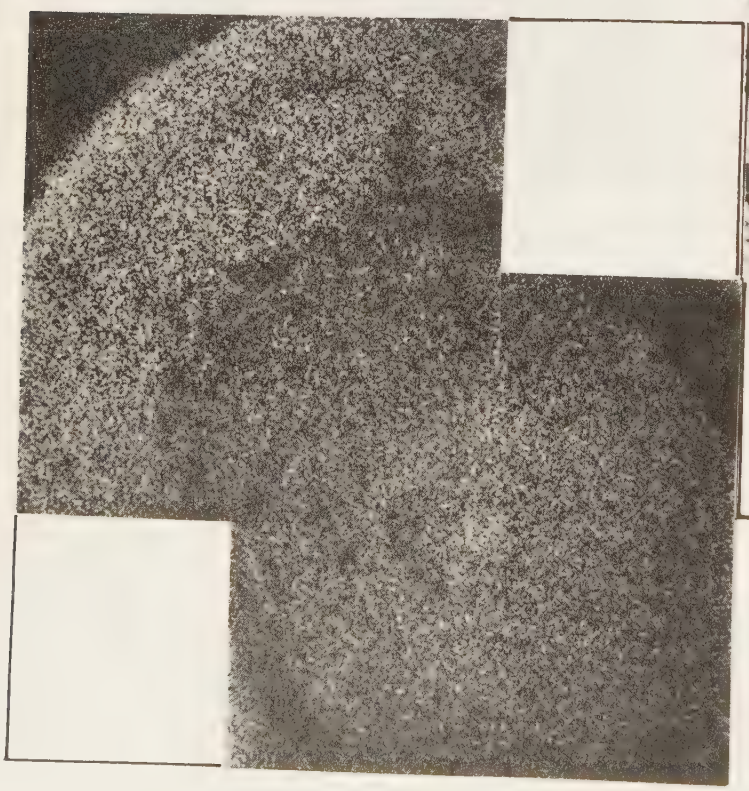


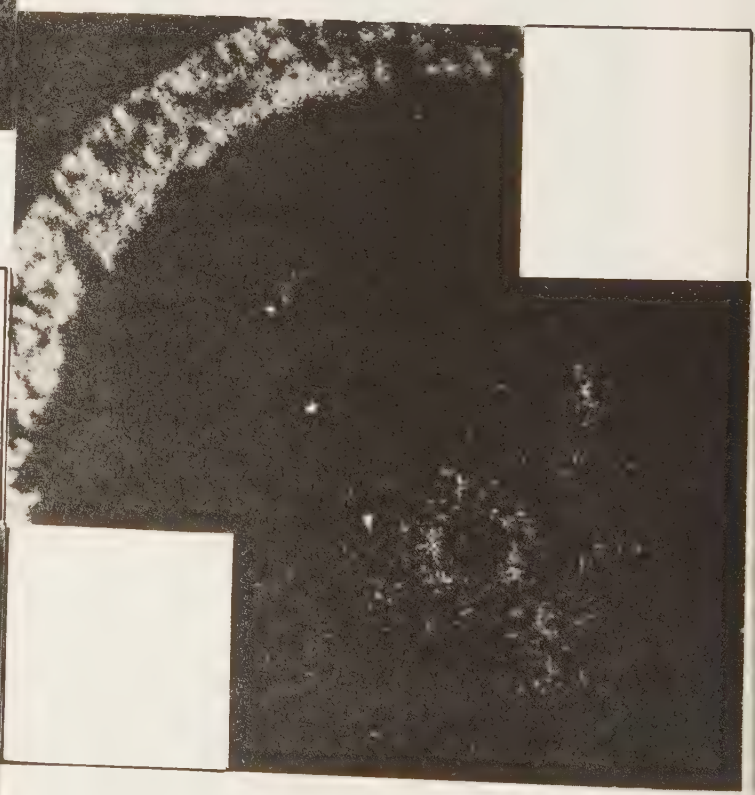
— Micrographie

— Image du titane



— Image du vanadium





— Image de l'aluminium

fig. IV-20 Cylindre de T A6 V4 (ø700 μ) oxydé à 950°C pendant 350 h.

II - ETUDE SOMMAIRE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION

II.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES ET RESULTATS OBTENUS EN CE QUI CONCERNE L'OXYDATION DU TITANE PUR

KOFSTAD (1) a effectué récemment une mise au point sur l'oxydation du titane. Comme nous l'avons vu précédemment, la cinétique d'oxydation de ce métal est complexe. (1) (89) (93) (94) (95).

Dans le domaine de température 700°C-900°C, la loi cinétique comporte deux stades principaux :

- un premier stade d'allure parabolique

- un deuxième stade linéaire

Le stade parabolique est en général expliqué par un régime mixte de diffusion de l'oxygène dans le métal et dans la couche de TiO_2 compacte (93 à 95). Ce stade peut être perturbé vers les hautes températures par un effet de surtempérature qui peut atteindre 50°C à 1000°C. (96).

Le deuxième stade, linéaire, est attribué à une perte des propriétés protectrices de la couche oxydée. Cette perte des propriétés protectrices est à mettre en relation avec la stratification observée dans la couche oxydée. Deux types d'explication ont été fournis pour justifier cette stratification.

Selon WALLWORK et JENKINS (90), une telle structure observée dans les couches de rutile produites sur le titane pur résulterait d'une exfoliation du métal, les écailles métalliques saturées en oxygène se transformant intégralement en oxyde après leur détachement. Cette explication est à rapprocher de celle donnée par KOFSTAD (89) (94).

Par contre, STRINGER (95) (97) dans le cas de l'oxydation du tantale, SHEASBY et Col. (98) ainsi que ROBERSON et RAPP (99) dans le cas de l'oxydation du Niobium attribuent l'existence des "strates" qu'ils observent à la rupture périodique de la couche sous l'influence de contraintes mécaniques. Dans les cas envisagés les coefficients d'expansion étant très supérieurs à l'unité, les tensions mécaniques résultantes provoquent le soulèvement et la rupture de la couche. (fig. IV.21).

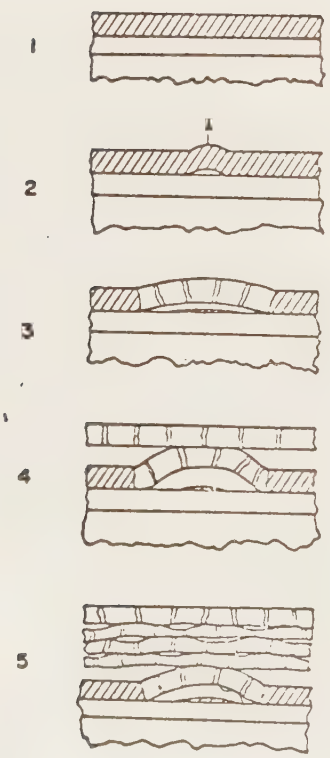


Figure IV.21 FORMATION D'UNE COUCHE STRATIFIEE PAR CRAQUELLEMENT SELON STRINGER (97).

Au dessus de 900°C, il apparait un deuxième stade parabolique après le stade linéaire. Selon STRINGER (95) (100), la vitesse d'oxydation dépendrait alors de la pression d'oxygène et ce stade pourrait être interprété par un processus de diffusion gazeuse à travers les pores de la couche stratifiée.

KOFSTAD (1) pense quant à lui que le phénomène doit être attribué à un frittage ou une recristallisation de la couche externe TiO_2.

Ces résultats expérimentaux (entre 700°C et 900°C) sont confirmés par nos propres observations (fig. IV.22 et IV.23).

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de l'oxydation de l'alliage TA6V4 montre que:

1°) Les courbes cinétiques différent notablement de celles obtenues avec l'alliage puisqu'elles ne semblent présenter qu'une seule accélération suivie d'un stade linéaire. De plus, la corrosion de l'alliage est plus lente que celle du titane (à 850°C et pour une même durée d'oxydation, la masse d'oxygène fixée sur l'alliage est environ deux fois plus faible que sur le titane).

2°) La stratification obtenue dans les couches d'oxyde formées sur l'alliage est semblable à celle obtenue dans les couches d'oxyde formées sur le titane pur.

II.2. OXYDATION DE L'ALLIAGE Ti-V4,45

Nous avons procédé à l'étude de l'oxydation de cet alliage à 800°C et 900°C sous une pression d'oxygène de 100 torrs.

L'examen des courbes cinétiques obtenues (fig. 24) montre que leur allure, grossièrement paralinéaire, diffère de celle des courbes obtenues avec le titane pur et l'alliage TA6V4.

En effet, ces courbes ne semblent pas présenter d'accélérations notables:

De plus, la vitesse de corrosion est plus importante : Pour une même durée d'oxydation et une même température d'exposition, la masse d'oxygène fixée sur l'alliage Ti-V4,45 est environ deux fois plus importante que celle fixée sur le titane pur.

L'examen aux rayons X n'a permis de déceler qu'une phase rutile et les observations micrographiques de sections transversales de la couche oxydée montrent encore l'existence d'une stratification importante comparable à celle des couches obtenues au cours de l'oxydation du titane pur (fig. IV.25).

Les images "X" du titane et du vanadium montrent une répartition homogène de ces deux éléments.

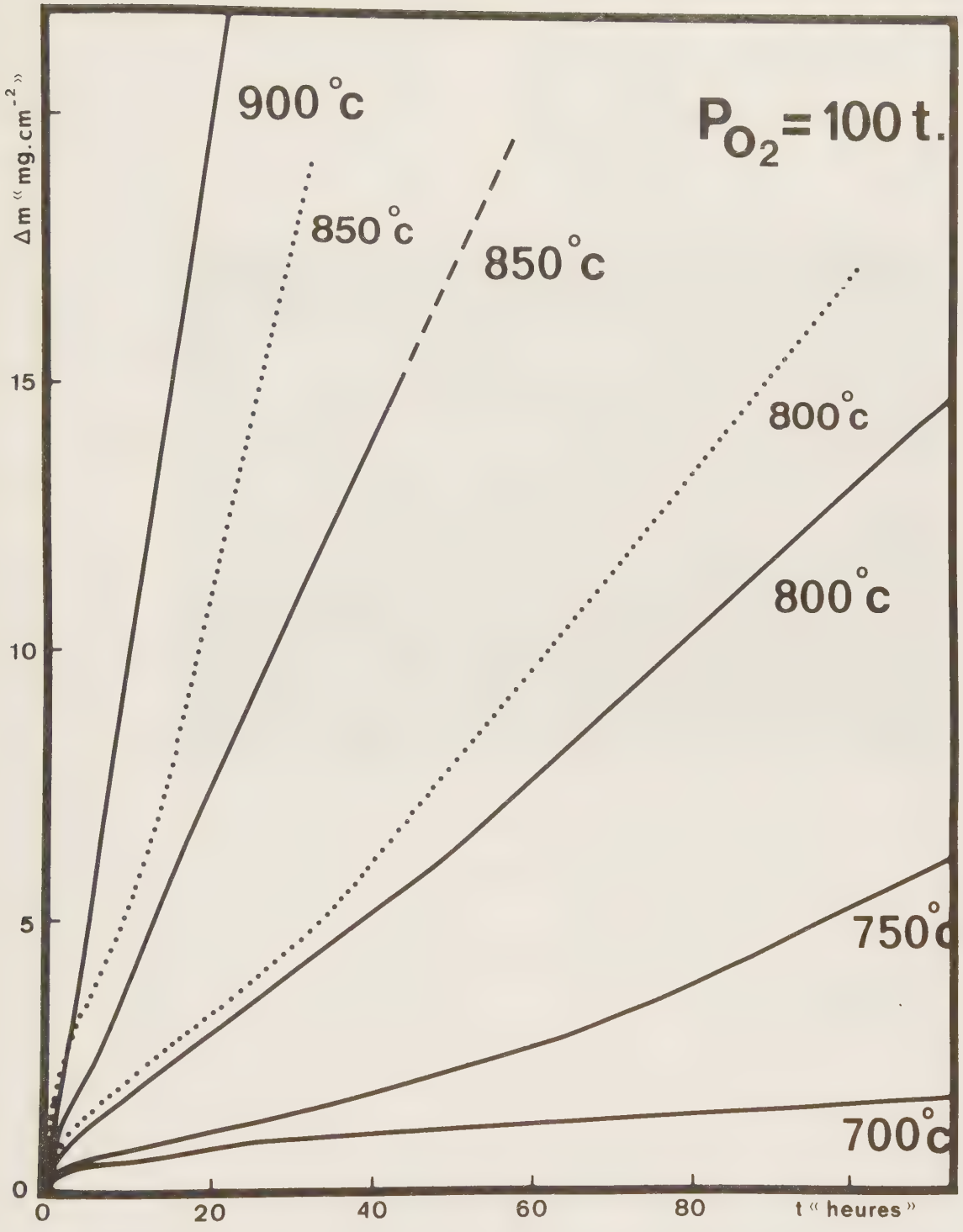
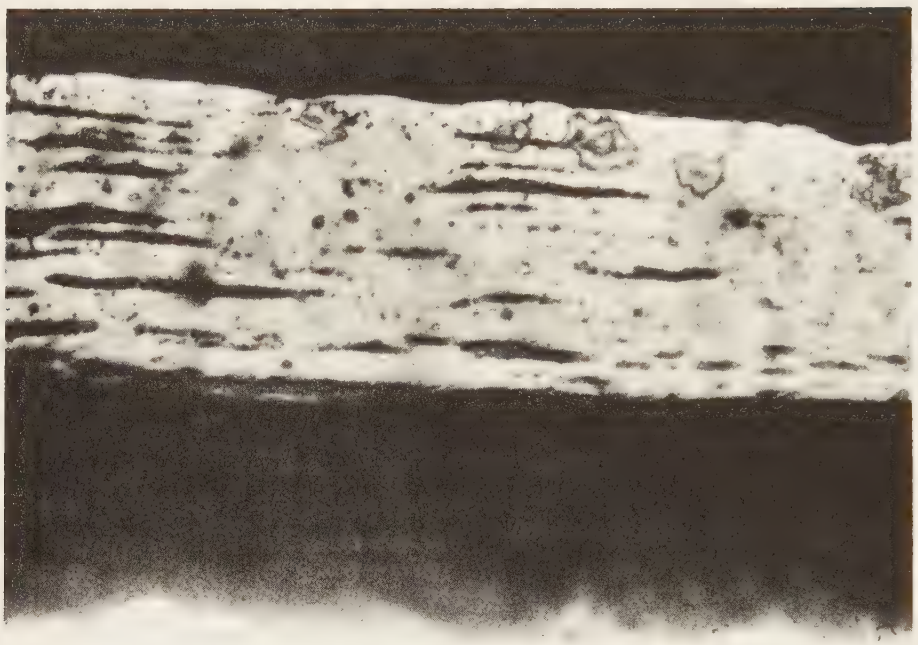


fig. IV-22 Cinétique d'oxydation du titane par l'oxygène

— nos resultats

• • • selon KOFSTAD et col.



— Micrographie de la coupe transversale d'un échantillon de titane oxydé à 800°C pendant 100h. ⟵ 100 μ ⟶

fig. IV-23

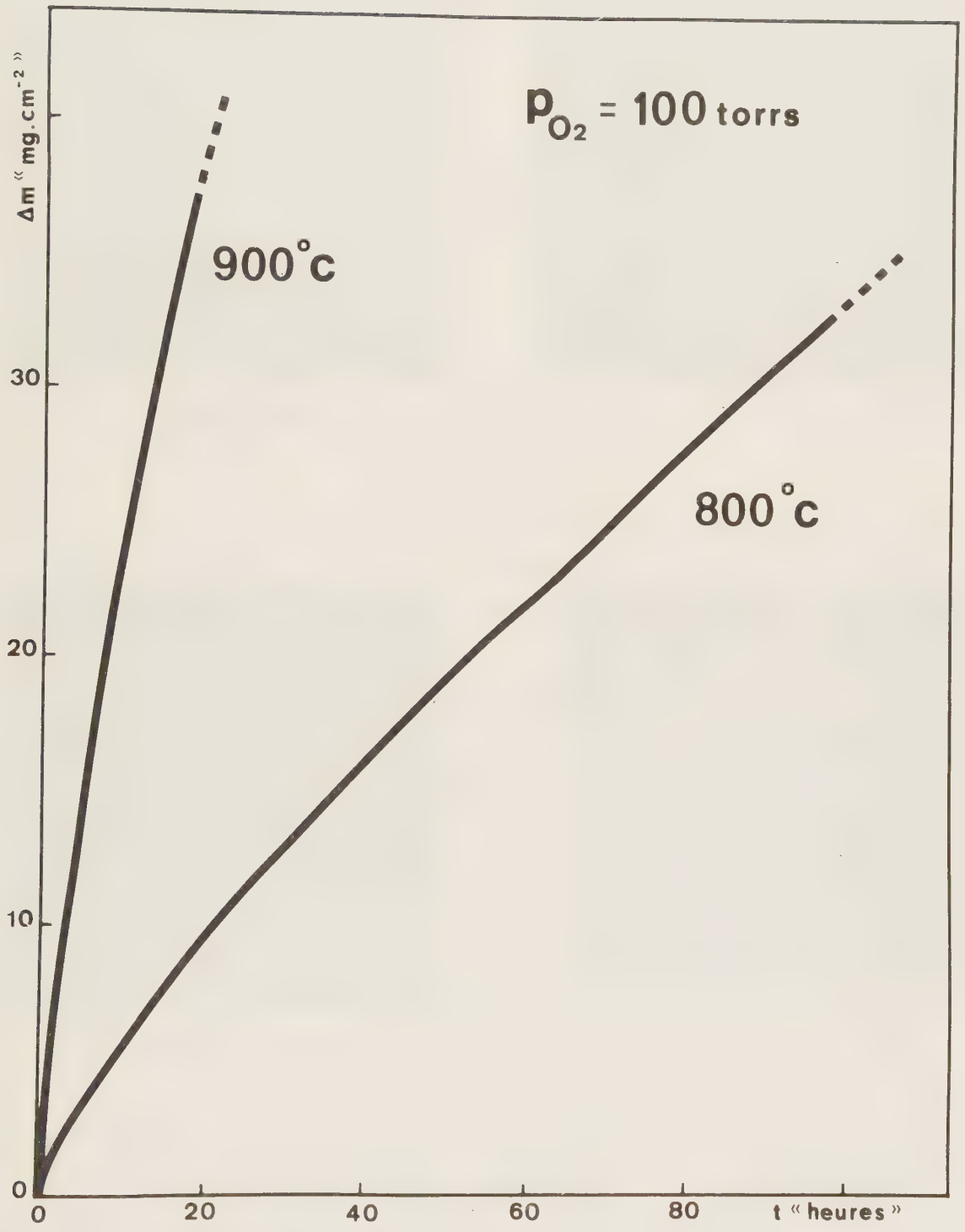
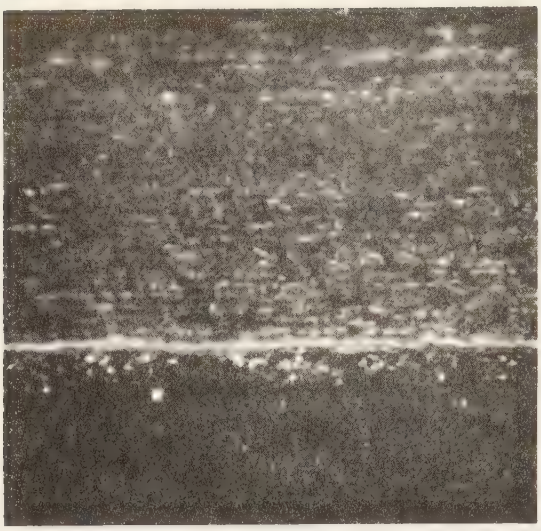
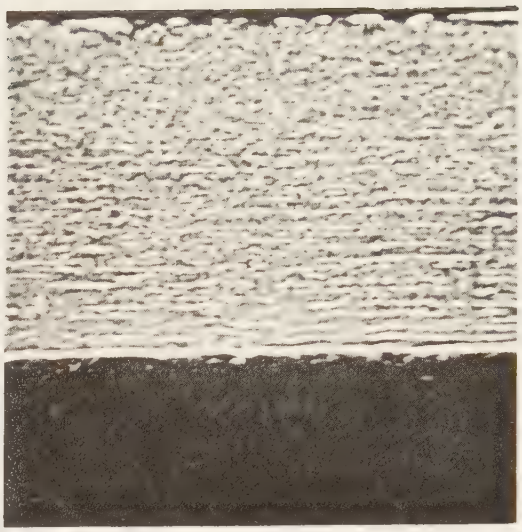


fig.IV-24 Cinétique d'oxydation de l'alliage Ti V 4,45 par l'oxygène



_ Micrographie



_ Image électronique

|← 100 µ →|

_ Image du titane

_ Image du vanadium

fig. IV-25 Alliage Ti V4,45 oxydé pendant 100h à 800°C.

II.3. OXYDATION DE L'ALLIAGE Ti-Al3,65

Nous avions cherché à préparer un alliage à 6 % d'Aluminium, mais en raison de la volatilité de ce dernier, nous n'avons pu élaborer à ce jour qu'un alliage à 3,65 % d'Aluminium.

Les courbes cinétiques obtenues au cours de l'oxydation de cet alliage (fig. IV.26.) sont très voisines de celle obtenues avec le titane pur.

Nos résultats ne sont pas en contradiction avec ceux de JENKINS (93) (fig. IV. 27) qui étudie l'oxydation d'un alliage Ti-Al 2,9 pendant les toutes premières heures de la réaction.

Les observations effectuées au microscope révèlent une stratification du même type que celle obtenu au cours de l'oxydation de l'alliage TA6V4 aux mêmes températures. (fig. IV. 28 et IV. 29) Mais les examens effectués à la microsonde au températures de 800°C et 850°C montrent que l'Aluminium est localisé uniquement près de l'interface externe alors que l'on aurait pu s'attendre à l'existence de plusieurs sous-couches d'Alumine.

En conclusion, il faut souligner que cette étude de l'influence des éléments d'addition n'est qu'une ébauche et demande à être approfondie ; notamment en ce qui concerne l'influence de la concentration en Aluminium sur la morphologie des couches d'oxydes formées sur les alliages Titane-Aluminium.

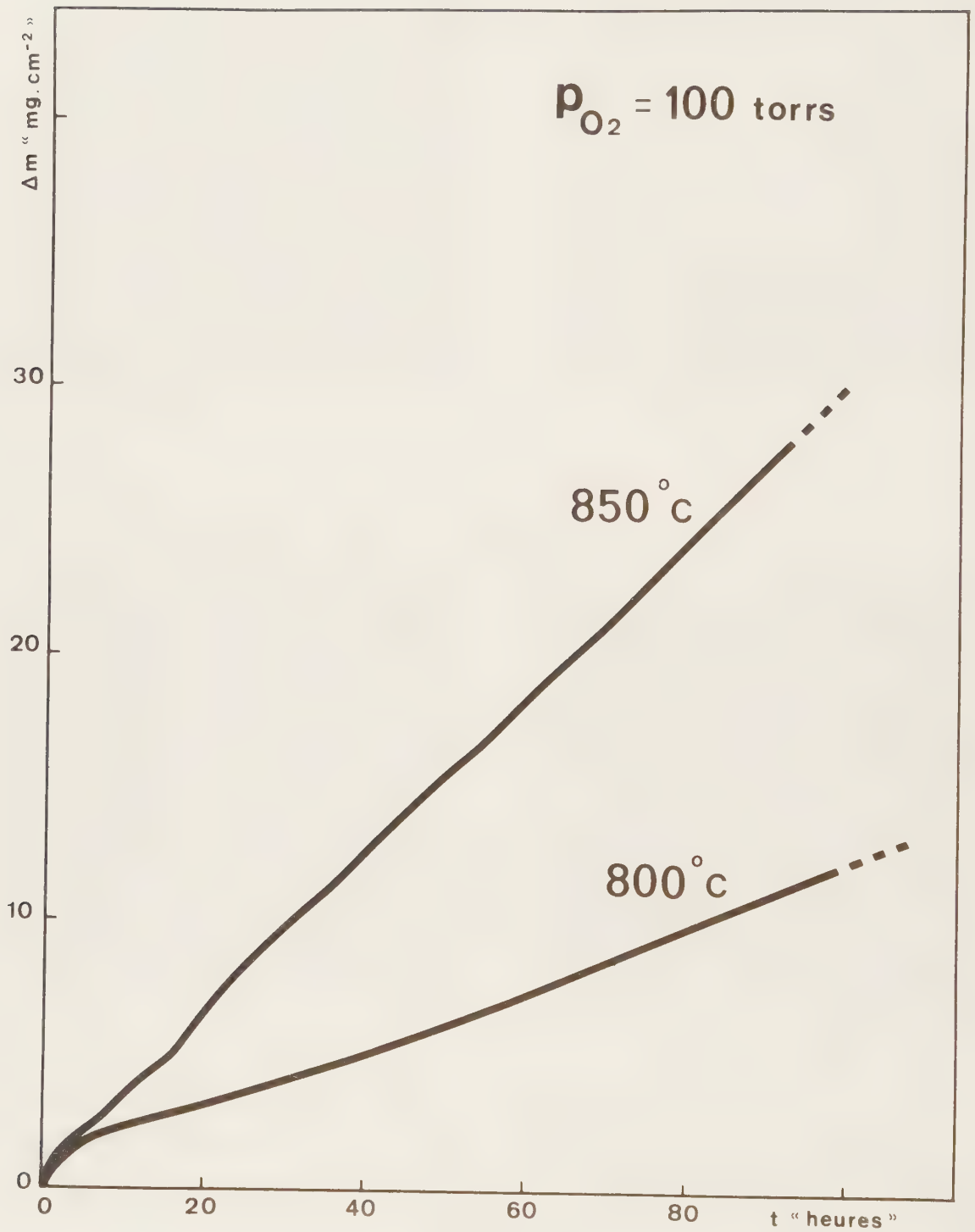


fig.IV-26 Cinétique d'oxydation de l'alliage Ti Al 3,65 par l'oxygène

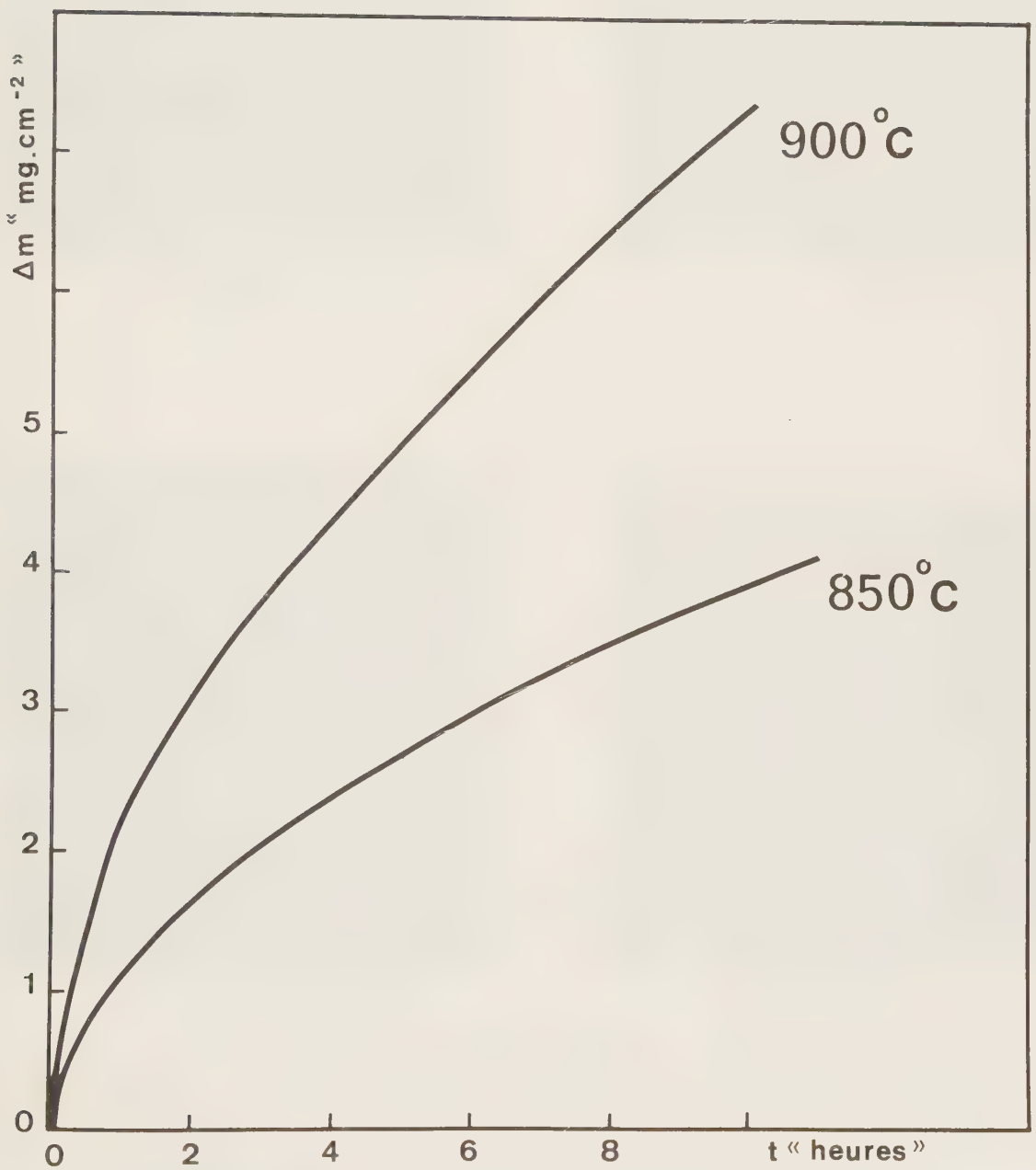
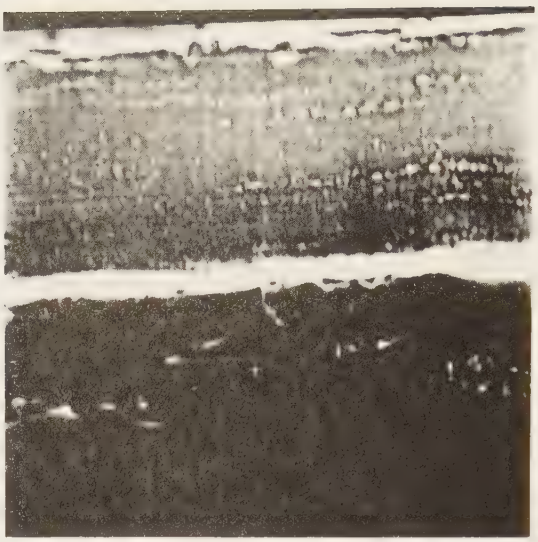
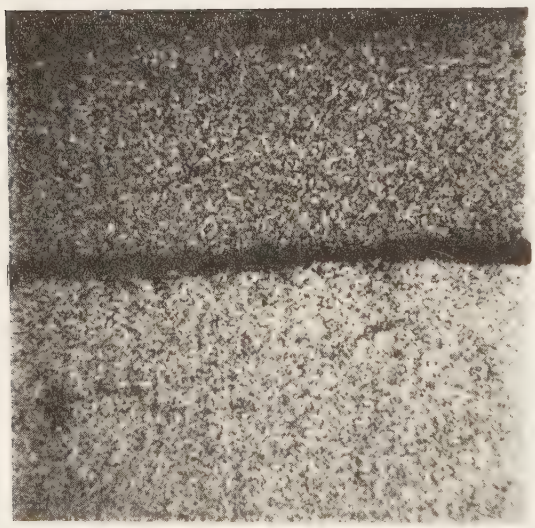


fig. IV-27 Cinétique d'oxydation d'un alliage Ti Al 2,9 d'après JENKINS (13)

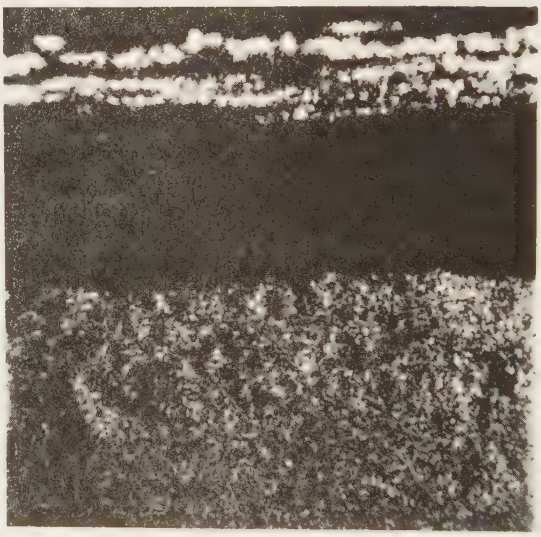
— Micrographie



— Image électronique



— Image du titane



— Image de l'aluminium

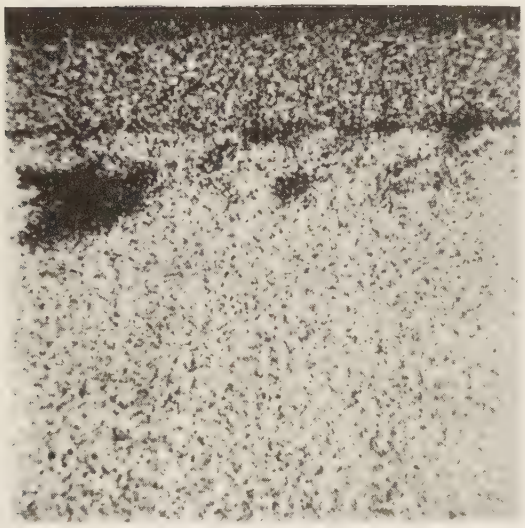
|← 100 μ →|

fig. IV-28 Alliage Ti Al3,65 oxydé pendant 80h à 850°C.

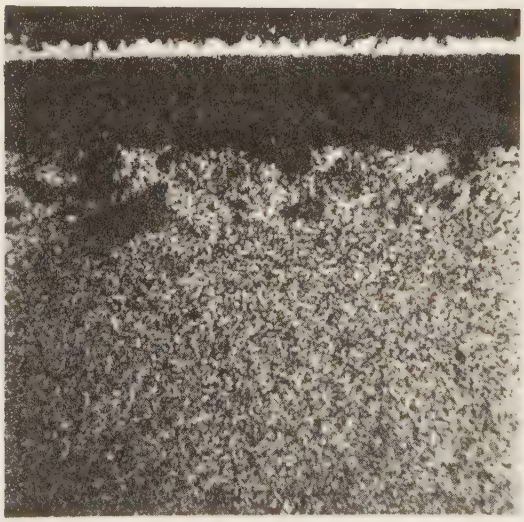
_ Micrographie

_ Image électronique

|← 100 μ →|



_ Image du titane



_ Image de l'aluminium

fig.IV-29 Alliage Ti Al3,65 oxydé pendant 100h à 800°C.

CHAPITRE V

DISCUSSION ET ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS

Les explications données dans la littérature du mécanisme d'oxydation des alliages titane-Aluminium sont rares et succintes. Une tentative d'interprétation a été faite par LAINER et Col. (82). Dans certains cas, ces auteurs ont pu mettre en évidence par diffraction de rayons X une couche biphasée (TiO_2 et Al_2O_3), et ils font l'hypothèse selon laquelle la croissance de cette couche s'effectuerait par la diffusion du titane au travers de l'alumine formée dès le début de la réaction d'oxydation. Les périodes de ralentissement de la cinétique seraient dues à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'alumine et les accélérations à la rupture de cette couche sous l'influence des différents phénomènes de dilatation.

En fait, cette hypothèse ne semble étayée par aucun support expérimental.

I - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les observations expérimentales effectuées appellent un certain nombre de remarques :

1°) Compte tenu de la morphologie des couches d'oxydes obtenues, il semble certain que le rôle joué par le vanadium est réduit.

Nous nous trouverions donc confrontés au problème

plus classique de l'oxydation d'un alliage à deux constituants (titane et Aluminium). Toutefois cette hypothèse pourrait être en partie infirmée par les résultats obtenus lors de l'oxydation de l'alliage Ti-V4,45 ; la vitesse d'oxydation de cet alliage étant supérieure à celle du titane pur, et la couche oxydée conservant la même structure, on peut penser que certains ions vanadium existent dans le réseau à un état de valence inférieur à 4 et de ce fait, le nombre des défauts de structure de l'oxyde TiO_2 s'en trouverait accru.

Notons ici que nous manquons encore de données précises à ce sujet (nombre de manipulations insuffisantes à ce jour) et que par conséquent ce point reste du domaine de l'hypothèse.

2°) Il parait certain qu'aux accélérations relevées sur les courbes cinétiques ($\Delta m = f(t)$) correspondent les strates observées sur les micrographies de sections transversales de la couche. S'il en est ainsi, ces strates pourraient être la matérialisation de ruptures répétées de la couche oxydée sous l'influence des contraintes mécaniques.

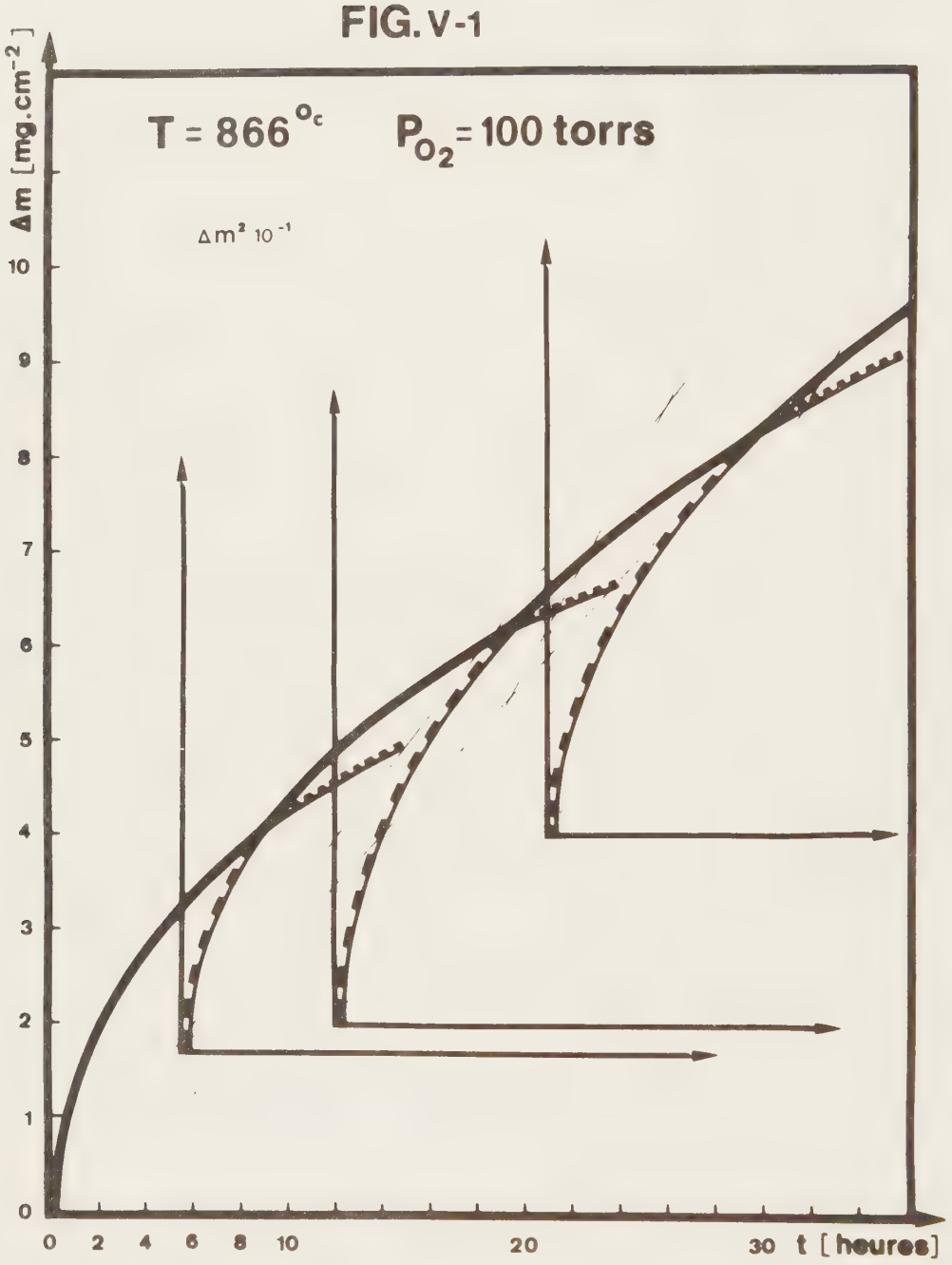
Cette hypothèse semble confirmée par les faits suivants :

a) La courbe cinétique peut être considérée comme une succession d'arcs de paraboles.

Chaque arc de parabole pourrait traduire l'édification par des processus diffusionnels d'une couche compacte élémentaire.

Sur la figure V.1., nous avons décomposé une courbe cinétique enregistrée à 866°C en une succession d'arcs de paraboles. En pointillé se trouve représentée l'allure générale de

FIG. V-1


T = 866 °c
P$_{O_2}$ = 100 torrs
Δm² 10⁻¹
Δm [mg.cm⁻²]
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
0
2
4
6
8
10
20
30
t [heures]

chaque parabole à partir de son origine approximative.

On constate qu'après la rupture de chaque couche, la vitesse ne reprend pas une valeur infinie. Il est donc peu probable que l'ensemble de la couche soit entièrement décollée après chaque rupture.

b) - Les accélérations périodiques de la courbe cinétique se produisent pour une épaisseur critique de la couche élémentaire. A 800°C par exemple l'épaisseur critique, calculée à partir de la courbe en supposant cette couche formée exclusivement de TiO_2, est de deux microns environ ;valeur correspondant approximativement à l'épaisseur des strates observées sur les micrographies de sections transversales.

Le fait que ces phénomènes s'estompent lorsque la température s'élève est à relier à la plasticité de la couche qui augmente avec la température (il se produit alors moins de ruptures) (4).

3°) L'édification de la couche des oxydes s'effectue principalement par transport d'oxygène.

4°) Le fait que la vitesse de corrosion de l'alliage soit plus lente que celle du titane est sans doute à mettre en relation avec la présence des sous-couches d'alumine plus imperméables à l'oxygène que le rutile.

5°) Le rôle de l'oxydation interne semble négligeable dans le mécanisme d'oxydation de cet alliage. Ce résultat expérimental est confirmé par le calcul. En effet, selon WAGNER, la loi de croissance d'une couche d'oxydation interne peut s'exprimer

par la relation :

$$\xi = 2 \gamma (D_O t)^{\frac{1}{2}}$$

ξ = épaisseur de la couche d'oxydation interne

D_O = coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase métallique

γ = coefficient calculable

Dans le cas d'un régime de diffusion mixte (oxygène et aluminium) dans la phase métallique, le coefficient γ s'écrit :

$$\gamma = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} \left[\frac{D_O}{D_B}\right]^{\frac{1}{2}} N_O^{(s)}}{2 \nu N_B^{(o)}}$$

avec :

$N_O^{(s)}$ = fraction molaire d'oxygène à l'interface interne

$N_B^{(o)}$ = fraction molaire de B dans l'alliage

ν = rapport du nombre d'atomes d'oxygène au nombre d'atomes du métal dans l'oxyde

D_B = coefficient de diffusion du métal le moins noble dans la phase métallique.

Nous avons vu que :

$$D_{Al} \text{ dans Ti à } 648°C = 0,57\ 10^{-10}\ cm^2.s^{-1}$$

$$D_O \text{ dans Ti} = 0,778 \exp\left(\frac{-48600}{RT}\right) cm^2.s^{-1}$$

$$= 2,62\ 10^{-12}\ cm^2.s^{-1} \text{ à } 648°C.$$

A 648°C nous avons donc :

$$\frac{D_O}{D_B} = \frac{2,62.10^{-12}}{0,57.10^{-10}} = 4,61.10^{-2}$$

et $N_O^{(s)}$ max = 0,25

D'où $$\gamma = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} \cdot (4,61 \cdot 10^{-2})^{\frac{1}{2}} \cdot 0,25}{2 \cdot \frac{3}{2} \cdot 0,10}$$

$$\gamma = 0,315$$

D'où $$\xi = 2 \cdot 0,315 \cdot (2,62 \cdot 10^{-12})^{\frac{1}{2}}\ t^{\frac{1}{2}}$$

$$\xi = 1,01 \cdot 10^{-2}\ t^{\frac{1}{2}} \text{ microns, avec t en secondes.}$$

Une zone d'oxydation interne ne serait donc décelable qu'au bout d'un temps très long. Si l'on admet que la quantité minimum d'alumine décelable est de 1 mg (ce qui correspondrait à une épaisseur de la couche d'oxydation interne de 10 µ environ), à 648°C, l'échantillon devrait donc être oxydé pendant 300 heures au moins.

II - MECANISME PROPOSE

Compte tenu des observations effectuées, il semble que le mécanisme global d'oxydation puisse s'expliquer par l'élaboration d'une succession de couches élémentaires. Chaque couche élémentaire serait alors constituée d'une couche de rutile surmontée d'une couche d'alumine. (Une couche d'alumine ayant été dans tous les cas décelée à la surface de l'échantillon).

Cette hypothèse implique que la couche élémentaire, par suite des tensions mécaniques qui s'y manifestent, se craquèle lorsqu'elle atteint une épaisseur critique.

L'oxygène gazeux arrive alors jusqu'à l'interface oxyde-phase métallique et il se produit un renouvellement du phénomène initial qui se traduit par une accélération de la vitesse d'oxydation et la croissance d'une autre couche élémentaire (fig. V.2.) Si la réaction ne semble pas repartir avec une vitesse initiale infinie, c'est qu'il est peu probable que l'ensemble de la couche se décolle (fig. V.1.).

Il apparait donc nécessaire de déterminer le mécanisme de croissance de la couche élémentaire qui se forme au contact de l'alliage.

II.1. PROCESSUS ELEMENTAIRES DE L'ELABORATION D'UNE COUCHE ELEMENTAIRE

Compte tenu des données relatives aux transports de matière dans l'alumine et le rutile, à savoir :

1°) Transport d'oxygène préférentiel dans le rutile au dessous de 1000°C (par mécanisme lacunaire)

2°) Possibilité de transport d'aluminium dans le rutile dopé (par mécanisme interstitiel)

3°) Possibilité de transport de l'oxygène (par mécanisme lacunaire) et de l'aluminium (par mécanisme lacunaire ou interstitiel) dans l'alumine polycristalline.

Nous pouvons écrire les processus élémentaires de la façon suivante :

II.1.1. A l'interface phase métallique-rutile

a) Création de lacunes anioniques dans le réseau du rutile

$$Ti \rightarrow < Ti^{4+} >^{O}_{4+} + 2 < >^{2+}_{2-} + 4\ e^{-}$$

Cette réaction correspond à l'élaboration du réseau de rutile.

b) Mise en solution de l'aluminium dans le réseau du rutile

$$Al \rightarrow (Al^{3+}) + 3\ e^{-}$$

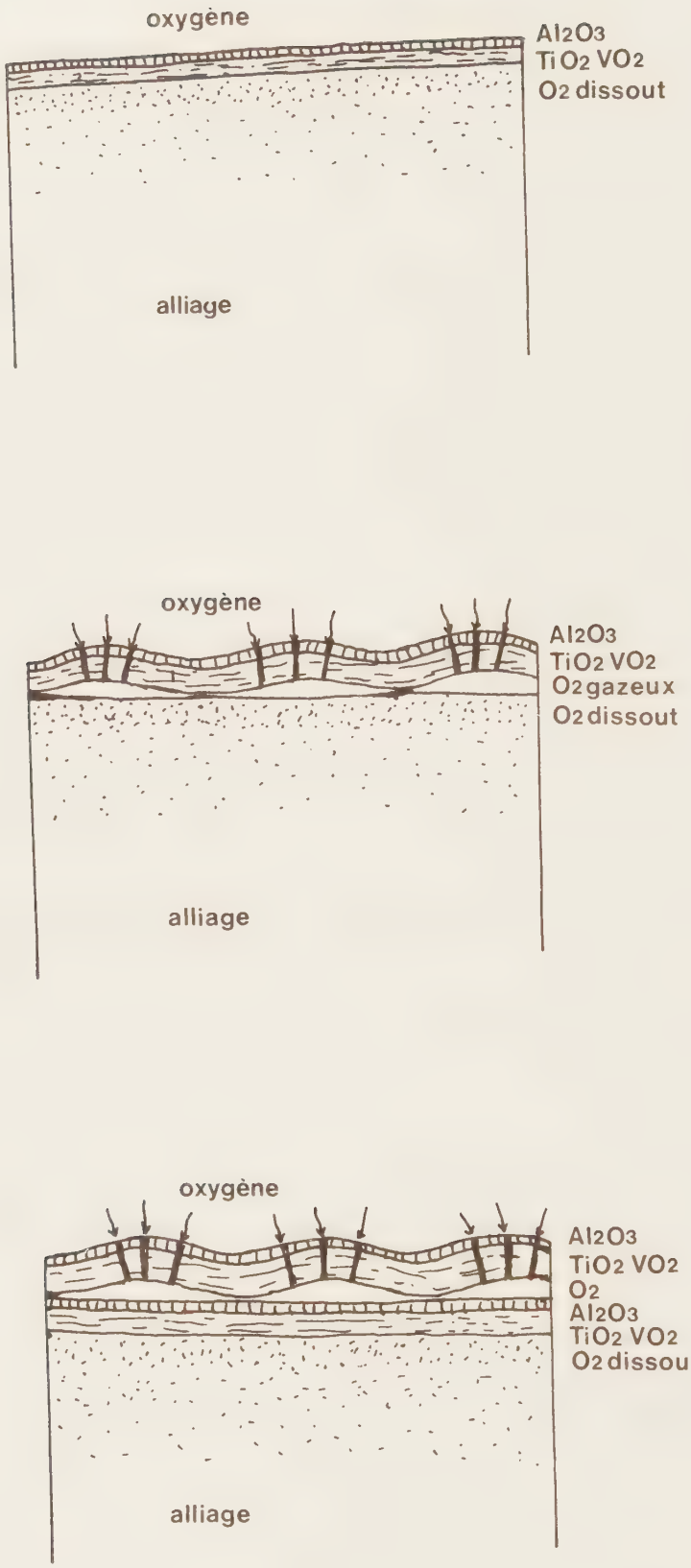


fig.V-2 Croissance des couches d'oxydes sur l'alliage TA6V4

II.1.2. Dans la phase rutile

Diffusion de l'aluminium interstitiel et des lacunes anioniques.

II.1.3. A l'interface rutile-alumine

a) remplissage des lacunes d'aluminium du réseau alumine par l'aluminium interstitiel du réseau rutile

$$(Al^{3+})_{TiO_2} + \left[<\ >^{3-}_{3+} \right]_{Al_2O_3} \rightleftarrows <Al^{3+}>^{O}_{3+}$$

b) transfert de l'oxygène du réseau de l'alumine au réseau du titane

$$\left[<O^{2-}>^{O}_{2-} \right]_{Al_2O_3} + \left[<\ >^{2+}_{2-} \right]_{TiO_2} \rightleftarrows \left[<\ >^{2+}_{2-} \right]_{Al_2O_3} + \left[<O^{2-}>^{O}_{2-} \right]_{TiO_2}$$

II.1.4. Dans la phase alumine

Diffusion des lacunes d'aluminium et des lacunes d'oxygène.

II.1.5. A l'interface Alumine-oxygène

a) remplissage des lacunes d'oxygène

$$< >^{2+}_{2-} + \frac{1}{2} O_2 + 2\,e^- \rightleftarrows <O^{2-}>^{O}_{2-}$$

b) création des lacunes d'aluminium

$$\frac{3}{2} O_2 \rightleftarrows 3\,<O^{2-}>^{O}_{2-} + 2< >^{3-}_{3+} + 6\,h^+$$

Cette réaction correspond à l'édification du réseau de l'alumine.

On constate donc que le réseau du rutile s'édifie au contact de la phase métallique alors que celui de l'alumine s'édifie au contact de la phase gazeuse.

II.2. PROCESSUS LIMITANT LA REACTION D'OXYDATION

La comparaison des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'alumine et dans le rutile ($D^{O}_{Al_2O_3} < D^{O}_{TiO_2}$) nous permet de penser que le processus limitant de la réaction globale d'oxydation est la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'alumine en cours d'élaboration (couche élémentaire en contact avec la phase métallique).

On rend compte ainsi du fait que la vitesse d'oxydation

de l'alliage est plus faible que celle du titane pur, la sous-couche d'alumine jouant en quelque sorte un rôle protecteur. On peut penser cependant que les propriétés protectrices de cette couche sont altérées par la présence de nombreuses impuretés, notamment des ions titane et vanadium.

II.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MORPHOLOGIE DE LA COUCHE

L'influence de la température sur la morphologie de la couche pourrait s'expliquer par l'évolution de la plasticité de cette couche qui à haute température ne se craquèlerait que peu ou plus du tout. A température suffisamment élevée on n'obtiendrait même qu'une seule couche de rutile surmontée d'une couche d'alumine.

II.4. CONCLUSION

Les hypothèses faites à partir des données bibliographiques sont confirmées par un certain nombre de résultats expérimentaux.

1°) L'oxydation d'échantillons cylindriques montre qu'après réaction complète avec l'oxygène on ne décèle pas de vide axial, et que l'alumine est rassemblée près de l'interface externe.

Ce résultat illustre bien le fait que les couches se construisent par diffusion de l'oxygène vers l'interface interne et de l'aluminium vers l'interface externe.

2°) L'influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation est très faible, ce qui confirme l'hypothèse faite d'une diffusion de l'oxygène selon un mécanisme lacunaire.

En définitive, le mécanisme d'oxydation des alliages titane-aluminium à faible teneur en aluminium est fort complexe.

Il met en jeu :

- les mécanismes élémentaires d'édification d'une couche élémentaire compacte (dioxyde de titane + alumine) au contact de la phase métallique

- les processus de rupture de cette couche, en relation avec ses propriétés mécaniques et plastiques, qui conduisent à la répétition du mécanisme d'élaboration d'une couche compacte.

CONCLUSION

Ce travail est une contribution à l'étude du comportement à l'oxydation des alliages titane-aluminium à faible teneur en Aluminium.

Nous avons montré que dans le domaine de température 700°C - 1000°C, la cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V4 est distincte de celle du titane pur ; la vitesse de corrosion est plus faible et la loi cinétique présente de nombreux stades correspondant à des accélérations successives.

L'étude des produits formés par observation micrographique de coupes transversales et par examen de la couche oxydée à la sonde électronique nous a permis de mettre en évidence une répartition originale de l'aluminium dans le dioxyde de titane.

De ce fait, nous avons porté une attention particulière à l'étude de l'évolution de la morphologie de la couche en fonction de la température et du degré d'avancement. Compte tenu des résultats obtenus, nous avons pu proposer un mécanisme qui permet d'expliquer la formation de la couche d'oxydes polyphasée et l'évolution de sa morphologie en fonction de la température.

Ce mécanisme suppose que la couche globale résulte de l'élaboration d'une série de couches élémentaires consituées d'une sous-couche de rutile et d'une sous-couche d'alumine. L'édification d'une couche élémentaire au contact de la phase métallique implique la diffusion simultanée de l'aluminium et de l'oxygène au travers de ces deux sous-couches d'oxyde. Cette hypothèse a été confirmée par les résultats relatifs à l'oxydation totale d'échantillons cylindriques.

En définitive, le modèle que nous avons proposé pour l'oxydation des alliages titane-aluminium demande certainement à être précisé. Il met cependant en évidence l'extrême importance du rôle joué par les propriétés mécaniques de la couche.

Dans cette mesure il apporte une contribution non négligeable à la compréhension du mécanisme d'oxydation du titane pur. En effet, les sous-couches d'alumine que nous avons observées constitueraient une matérialisation des phénomènes de rupture qui selon certains auteurs se produiraient dans les couches de rutile formées sur le métal pur.

BIBLIOGRAPHIE

1 - P. KOFSTAD
High temperature Oxidation of Metals
Ed. by WILEY, NEW-YORK, 1966

2 - K. HAUFFE
Oxidation of Metals
Plenum Press, NEW-YORK, 1965

3 - J. BENARD et Col.
L'Oxydation des Métaux
Tomes 1 et 2 - Gauthier Villars - PARIS (1962 et 1964)

4 - O. KUBASCHEWSKI and B.E. HOPKINS
Oxidation of Metals and Alloys
Butterworth, LONDON 1967

5 - G.C. WOOD
Oxidation of Metals, Vol. 2, n° 1, p. 11 à 57, (1970)

6 - M. SOUSTELLE et R. LALAUZE
Société de Chimie Physique, DIJON - 15 mai 1971

7 - R. LALAUZE
Thèse - GRENOBLE 1973

8 - C. WAGNER
J. Electrochem. Soc. 99, 10, (1952), p. 369

9 - R.A. RAPP
Acta. Met. 9, (1961), 730

10 - F. MAAK
Z. Metallk. 52, (1961), 538

11 - F. MAAK
Z. Metallk. 52, (1961), 545

12 - F. MAAK and C. WAGNER
Werkstoffe Korrosion, 5, (1961), 273

13 - O. KUBASCHEWSKI et VON GOLDBECK
J. Inst. Metals 76, (1949), 255

14 - J.L. MEIJERING
Advances in Materials Research, p. 1, Vol. 5
Ed. by Herbert Herman
Dep. of Material Science - State U. of NEW-YORK
Stony Brook, NEW-YORK 1971

15 - C. WAGNER
J. Electrochem. Soc. Vol. 103, n° 10, p. 571,(1956)

16 - C. WAGNER
Corrosion Science, Vol. 8, p. 889,(1968)

17 - R.A. RAPP
Corrosion, Vol. 21, p. 382,(1965)

18 - C. WAGNER
Z. Electrochem., Vol. 63, 772,(1959)

19 - L.S. DARKEN
Trans. AIME, 150,(1942), 157

20 - J.L. MEIJERING et M.J. DRUYVESTEYN
Philips Res. 2,(1947), 81 et 260

21 - F.N. RHINES
Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.), Vol. 137, 246,(1940)

22 - F.N. RHINES, W.A. JOHNSON and W.A. ANDERSON
Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Vol. 147, 205,(1942)

23 - R.A. RAPP and H.D. COLSON
T. AIME, Vol. 236,(1966) - 1616

24 - G.N. GOLBERG and R.A. RAPP
T.A.I.M.E. Vol. 236, p. 1619,(1966)

25 - C. WAGNER
Journal of the Electrochemical Society
Vol. 103, n° 11, p. 627,(1956)

26 - K. HAUFFE
"Oxidation Von Metallen and Metallegierungen"
Springer, BERLIN,(1957)

27 - C. WAGNER
Corrosion Science, Vol. 9, p. 91 à 109,(1969)

28 - D.E. COATES and AD. CALVI
Oxidation of Metals, Vol. 2, n° 4, p. 331,(1970)

29 - A.D. CALVI and D.E. COATES
Oxidation of Metals, Vol. 3, n° 3, p. 203,(1971)

30 - J. MOREAU et J. BENARD
C.R. Acad. Sci., PARIS, 237,(1953), 1417

31 - A.D..DALVI and D.E. COATES
Oxidation of Metals, Vol. 5, n° 2,(1972)

32 - A. FARRAR and H. MARGOLIN
Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 221, p. 1214,(1961)

33 - TOKUSOU TSUMIMOTO
Trans. J.I.M., Vol. 10, p. 281,(1969)

34 - M.K. Mc QUILLAN
Metallurgical Review, Vol. 8, n° 29,(1963)

35 - A. DUBERTRET
Métaux, Corrosion, Industrie, n° 546, p. 69,(1971)

36 - A. SAULNIER et J. BENARD
L'Oxydation des Métaux, tome II, p. 242
Gauthier Villars - PARIS 1964

37 - R. CASTRO et L. SERAPHIN
Mémoires Scientifiques de la revue de Métallurgie
LXIII, n° 12, p. 1025,(1966)

38 - L. SERAPHIN
Mémoires scientifiques de la revue de Métallurgie
LXII, n° 4, p. 291,(1965)

39 - A.J. GRIEST, J.R. DOIG and P.D. FROST
Trans. Met. Soc. AIME, 215, 627,(1959)

40 - A. SAULNIER
Rev. Met., 56, 205,(1959)

41 - J.M. DUPOUY, M.B. BEVER and B.L. AVERBACH
Trans. Amer. Soc. Metals, 52, 221,(1960)

42 - J. FOPIANO, M.B. BEVER and B.L. AVERBACH
J. Metals, 12, 727,(1960)

43 - P. SCHLAPFER, P. ANGWERD and H. PREIS
Schweiz Arch. Angew. Wiss 15,(1949), p. 291

44 - JANAF Thermochemical data
Distribué par CLEARINGHOUSE Code 410-14
U.S. Dep. of Commerce

45 - CASIMIR ROSA
Metall. Trans. Vol. 1, p. 2517,(1970)

46 - V.I. TIKHOMIROV and V.I. D'YACHKOV
Fiz. Metall. Metallowed, 30, n° 1, p. 111,(1970)

47 - J. POULIQUEN, S. OFFRET et J. de FOUQUET
C.R. Acad. des Sciences - PARIS
t 274, p. 1760, série C -(1972)

48 - DYMENT, F. and LIBANATI, C.M.
J. Mat. Sci., 3, 349,(1968)

49 - HOOD et SHULTZ
Phil. Mag., 26, (2), p. 329-36,(1972)

50 - J.F. MURDOCK and C.J. HARGUE
Acta. Metall., Vol. 16, p. 493,(1968)

51 - P. KOFSTAD
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 23, p. 1579,(1962)

52 - KATRINE SEIP FORLAND
Acta. Chem. Scand., 18, n° 5, p. 1267,(1964)

53 - E. IGUCHI and K. YAJIMA
Journal of the Physical Society of Japan, 32, n° 5, p. 1415,(1972)

54 - HAUL and DUMGEN
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 26, p. 1 à 10,(1965)

55 - J.S. ANDERSON and A.S. KHAN
J. Less Common Metals, 22, 219,(1970)

56 - TOR HURLEN
Acta Chem. Scand., 13, n° 2, p. 365,(1959)

57 - H.P.R. FREDIRIKSE
Journal of Applied Physics. Suppl. to Vol. 32, n° 10, oct. 1961
p. 2211

58 - D.S. TANNHAUSER
Solid State Communication, Vol. 1, p. 223,(1963)

59 - P.F. CHESTER
J. Appl. Phy., 32,(1961), 2233

60 - E. YAMAKA and R.G. BARNES
Phys. Rev., 135,(1964), p. 144

61 - R.R. HASIGUTI, E.E. YAGI and M. AONO
Radiat. eff., 4,(1970), 137

62 - W. KUNN and W. KNORR
Tech. Mit. Krupp, 4,(1956) 99

63 - D.I. LAINER and A.S. BAI
Russian Metal and Mining, 5,(1963), 108

64 - J. YAHIA
Physical Review, Vol. 130, n° 5,(1963), p. 1711

65 - E.H. GREENER, F.J. BARONE and W.M. HIRTHE
J. of the American Ceramic Society
Vol. 48, n° 12, p. 623,(1965)

66 - J.B. WACHTMAN and L.R. DOYLE
Physical Review, Vol. 135, n° 1 A, p. A 276,(1964)

67 - D.J. DERRY, D.G. LEES and J.M. CALVERT
Proc. Brit. Ceram. Soc., n° 19, p. 77,(1971)

68 - T.B. GRUENWALD et GORDON
J. Inorg. Nucl. Chem.,(1971), Vol. 33, p. 1151

69 - R. SLEPETYS and P.A. VAUGHAN
J. Phys. Chem., 73, 2157,(1969)

70 - KATRINE SEIP FORLAND
Acta Chem. Scand., 20,(1966), 2573-2578

71 - J. YAHIA
Phys. Rev., 130, 1711,(1963)

72 - P. KOFSTAD
Non Stoechiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides.
WILEY Interscience - NEW-YORK - 1973

73 - Y. ADDA et J. PHILIBERT
La diffusion dans les solides - Tome II - p. 1080
Presses Universitaires de France -(1966)

74 - BROOK - YEE - KROGER
Journal of the american Ceramic Society
Vol. 54, n° 9, p. 444,(1971)

75 - PAPPIS and KINGERY
Journal of the American Ceramic Society
Vol. 44, n° 9, p. 459,(1961)

76 - Y. OISHI and W.D. KINGERY
J. Chem. Phys.,(1960), 33, 480

77 - PALADINO and KINGERY
J. Chem. Phys.,(1962), 37, 957

78 - MISTLER et COBLE
Journal of the American Ceramic Society
Vol. 54, n° 1, p. 60,(1971)

79 - PALADINO and COBLE
Journal of the American Ceramic Society
Vol. 46, n° 3, p. 133,(1963)

80 - A. GALERIE
Thèse, GRENOBLE, 1972

81 - P. SARRAZIN
Thèse, GRENOBLE, 1968

82 - LAINER, SLESAREVA, TSIPIN, BAI
Zashch Metal, 2, (6),(1966), p. 692-9

83 - HAL, W. ; MAYNOR, J.R. ; and ROY, E. SWIFT
Corrosion, Vol. 12,(1956), p. 49

84 - A.E. JENKINS
J. Inst. Metals, 84,(1955-56), 1

85 - ANISSIMOV, VASIELEV, LOCHAKOVA, MELIEKER, TROFIMOV, TCHOURIEV
Journal de l'Institut Polutechnique de Leningrad
n° 305, p. 29,(1970)

86 - A. DUBERTRET
Métaux, Corrosion, Industrie, n° 545, p. 1,(1971)
n° 546, p. 69,(1971)
n° 547, p. 87,(1971)

87 - SMIRNOVA, L.N., SOKIRYANSKI, L.F., ARCHAKOV
Fiz. Metal. Metallowed, 33, [5], 1089-92,(1972)

88 - D.M. VASIELEV, A.I. MELIKER and V.V. TROFIMOV
Zavodskaya Laboratoriya, Vol. 33, n° 12,(1967)

89 - P. KOFSTAD, P.B. ANDERSON and O.J. KRUDTAA
J. Less Common Metals, 3, 89,(1961)

90 - C.R. WALLWORK and A.E. JENKINS
J. Electrochem. Soc., Vol. 106, n° 1,(1959)

91 - H.J. GERRITSEN and H.R. LEWIS
Physical Review, Vol. 119, n° 3,(1960)

92 - F. KUBEC and Z. SROUBEK
J. of Chemical Physics, Vol. 57, n° 4,(1972)

93 - A.E. JENKINS
J. of the Institut of Metals, Vol. 84, 1648,(1955-56)

94 - P. KOFSTAD, K. HAUFFE et H. KJOLLESDAL
Acta Chem. Scand., 12,(1958), 239-266

95 - J. STRINGER
Acta Metall., Vol. 8,(1960), p. 758 et 810

96 - V.I. D'YACHKOV and V.I. TIKHOMIROV
Fiz. Metal Metallowed, 30, n° 1, 87-104,(1970)

97 - J. STRINGER
This Journal, 112, 1083,(1965)

98 - J.S. SHEASBY, G.R. WALLWORK and W.W. SMELTZER
Journal of the Electrochem. Soc., Vol. 113, n° 12, p. 1255,(1966)

99 - J.A. ROBERSON and R.A. RAPP
Trans. of AIME, Vol. 239, p. 1327,(1967)

100 - J. STRINGER
J. of less Common Metals, 6,(1964), 207-213

Vu
Grenoble, le
Le Président de la thèse.

Vu et permis d'imprimer,
Grenoble, le
Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale.

Imprimeur : Ecole Nationale Supérieure
d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
Domaine Universitaire

38 - SAINT MARTIN D'HERES

Imprimeur : Ecole Nationale Supérieure
d'Electrochimie et d'Electrométallurgie
Domaine Universitaire

38 - SAINT MARTIN D'HERES